



CONSEJO SUPERIOR
DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

APLICACIÓN COMBINADA DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y DE SEPARACIÓN PARA LA CARACTERIZACIÓN Y LA ESPECIACIÓN DE ELEMENTOS TÓXICOS EN VECTORES COLOIDALES DE INTERÉS GEOQUÍMICO

Autor:

Miguel Ángel Gómez González

Directores:

Dr. Fernando Garrido Colmenero

Dr. Francisco Laborda García

*Museo Nacional de Ciencias Naturales, Consejo Superior de
Investigaciones Científicas*

*Instituto Universitario en Ciencias Ambientales de Aragón,
Departamento de Química Analítica, Universidad de Zaragoza*

El Dr. D. Fernando Garrido Colmenero, Científico Titular, Museo Nacional de Ciencias Naturales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y el Dr. D. Francisco Laborda García, Catedrático de Universidad, Departamento de Química Analítica, Universidad de Zaragoza.

CERTIFICAN:

Que la presente memoria:

“APLICACIÓN COMBINADA DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y DE SEPARACIÓN PARA LA CARACTERIZACIÓN Y LA ESPECIACIÓN DE ELEMENTOS TÓXICOS EN VECTORES COLOIDALES DE INTERÉS GEOQUÍMICO”,

correspondiente al Proyecto de Tesis aprobado por el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza con fecha del 25 de Octubre de 2012, ha sido realizada por D. Miguel Ángel Gómez González en el Museo Nacional de Ciencias Naturales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza bajo nuestra dirección para optar al Grado de Doctor en Química con Mención Internacional.

Y asimismo,

AUTORIZAN

la presentación de dicha Memoria para que sea defendida ante el Tribunal correspondiente.

Zaragoza, a 15 de Octubre de 2015,



Fernando Garrido Colmenero

Francisco Laborda García

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad por el apoyo económico prestado mediante la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (BES-2011-046461) y de tres Ayudas para la Movilidad en Centros I+D Internacionales: la primera en la School of Natural Sciences de la Universidad de California, Merced (Merced, CA, USA) en el año 2013 (EEBB-I-13-06505), la segunda en el Swiss Federale Institute of Aquatic Science and Technology (EAWAG) (Dübendorf, Suiza) en el año 2014 (EEBB-I-14-08063) y la tercera en el Instituto de Geología de la Universidad Autónoma Nacional de Mexico (Mexico D.F., Mexico) en el año 2015 (EEBB-I-15-09807).

También quiero mostrar mi agradecimiento al personal de administración y a los trabajadores de los tres centros de investigación que me han acogido durante esta Tesis: el Museo Nacional de Ciencias Naturales y el Instituto de Ciencias Agrarias, ambos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

A capítulo personal, debo agradecer a toda la gente que, de una manera o de otra, me ha ayudado durante estos casi cinco años de Tesis Doctoral y que ha hecho posible que yo esté hoy aquí escribiendo estas líneas. Gracias a tanta gente, a la que voy a nombrar a continuación y a la que no (seguramente por despiste), por recorrer a mi lado este camino tan importante, que me ha permitido aprender y crecer como persona. Si en algún momento hemos compartido una charla de ciencia, un café de buena mañana, una cerveza al final del día, o una acalorada discusión sobre fútbol o política... ¡Ten en cuenta que formas parte de todo esto!

En primer lugar, es mi deseo expresar el mayor de mis agradecimientos a mis directores de Tesis, el Dr. Fernando Garrido Colmenero (Científico Titular del Museo Nacional de Ciencias Naturales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas) y el Dr. Francisco Laborda García (Catedrático del Departamento de Química Analítica, Universidad de Zaragoza) por brindarme la posibilidad de emprender este viaje. Suena a tópico decir que son los mejores directores posibles para esta Tesis, por lo que simplemente les agradezco la posibilidad de trabajar en dos campos tan diferentes y con unos puntos de vista tan distintos, lo que me ha

permitido formarme en un plano multidisciplinar único. Gracias por los innumerables recursos que habéis puesto a mi alcance y por enseñarme cada día a ser más exigente y más crítico con mi propio trabajo. Y, por supuesto, muchas gracias por vuestra incansable ayuda en la fase final de la escritura de este manuscrito, que ha mejorado, sin lugar a dudas, la calidad científica del mismo.

En segundo lugar no puedo dejar de agradecer con la misma intensidad a tres investigadores a los que considero casi codirectores de esta Tesis: Dr. Eduardo Bolea Morales (Profesor Titular del Departamento de Química Analítica, Universidad de Zaragoza), por su omnipresente asistencia y sus sabios consejos siempre que los he necesitado, Dr. Javier García Guinea (Profesor de Investigación del Museo Nacional de Ciencias Naturales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas), por transmitirme cada día su entusiasmo por la ciencia y sus ganas de trabajar y de aprender, y Dr. Juan R. Castillo Suarez (Catedrático del Departamento de Química Analítica, Universidad de Zaragoza y Director del Grupo de Espectroscopía Analítica y Sensores), por su confianza en los comienzos de esta etapa investigadora y por el apoyo financiero ofrecido sin el cual nada de esto hubiera sido posible.

Por supuesto, quiero también agradecer a los científicos que me supervisaron en cada una de mis tres estancias internacionales y que me permitieron conocer cómo es la ciencia más allá de nuestras fronteras. Mi agradecimiento más cordial a la Dra. Peggy A. O'Day (UC Merced), al Dr. Andreas Vögelin (EAWAG) y al Dr. Mario Villalobos Peñalosa (UNAM). He aprendido mucho de todos ellos, tanto a nivel científico como a nivel humano.

Además, me gustaría agradecer a Dña. Laura Barrios (Responsable del Departamento de Estadística SGAI-CSIC) por su valiosa ayuda con la mayor parte de los estudios estadísticos de esta Tesis Doctoral y al Dr. José Francisco Marco (Instituto de Química-Física Rocasolano, CSIC) por su ayuda (y su paciencia) en las determinaciones Mössbauer, así como por cederme amablemente su laboratorio para los ensayos llevados a cabo en cámara anóxica.

Mi más sincero agradecimiento a toda la gente con la que he coincidido en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza (mi casa), durante los primeros años de la Tesis. Mención especial merece el ahora Dr. Javier Jiménez Lamana, con el cual empecé esta carrera de fondo allá por 2008 (¡ya ha llovido!). Jota ha sido ese compañero de fuga que siempre va tirando del pelotón, gracias al cual ahora consigo coronar mi particular Alpe d'Huez. No puedo dejar de agradecer al Dr. Ángel López Molinero el haberme mostrado cómo era esto de la investigación al acabar la carrera, a la Dra. Gemma Cepriá por su excelente calidad humana y por su gran ayuda con todos los trámites y papeleos que requieren depositar esta Tesis (que no son pocos), y, en general, al conjunto de los profesores del Departamento de Química Analítica por la formación académica que me han brindado y su compañía durante todo este tiempo.

Por supuesto, me siento agradecido de manera especial a todos los compañeros/amigos que he conocido en la Facultad de Ciencias, no sólo a los compañeros del departamento (Jota II, Kike I., Sergio, Laura R., Elena R., Estefanía, Laura B., Alba, Susana, Carlota, Isabel), sino también a todos los que me han acompañado fuera del horario laboral durante este periodo, con los que he compartido vivencias, anécdotas, tragos y muchas risas: Guti (y toda su tropa), Diego, Eduardo, Elena G., Belén, Aranzazu, Elisabetta, Pablo, Santi, Kike A., Isidro, etc. También agradecer a mis compañeros del Malasobra-40/15, por ser esa válvula de escape del día a día, a través del fútbol sala: Gaba, Abel, David, Juan, Chache, Javi, Rolphi, Carlos, etc.

También quisiera agradecer a mis compañeros del ICA/MNCN: Mariana, Javier, Susana, Martin, Ana G, Vera, Bea, Laura, Ana M; el haberme acompañado en mi andadura madrileña y por estar ahí siempre que los he necesitado. Así como a la gente que he conocido durante los más de 10 meses de estancia en el extranjero: Estela, Molly, Rasheed, Masa, Max, Javier, Alicia-Marco y Erin en Merced; Anna, Boris, Susan, Katjia, Ulla, Jim y Bas en Dübendorf; y Javier, Claudio, Arturo, David, Milton, Kathy y Ainhoa en México D.F. ¡Un gran placer haber compartido alguna etapa de mi vida con ustedes!

Y como no, debo agradecer a Elena: mi amiga, mi compañera, mi profesora, mi sustento y ya casi, una extensión más de mí mismo. No puedo agradecerte sólo por algo en concreto, simplemente mil gracias por compartir conmigo cada minuto de estos más de cuatro años de Tesis Doctoral, y por hacer que merezca la pena levantarse cada día.

Y ya para finalizar, quisiera agradecer a mis padres, Gloria Araceli y Luis Ramón, y a mi hermano Daniel, haberme ofrecido un entorno familiar ideal para crecer y por ser esa primera etapa fundamental en mi educación y formación. Desde luego que sin ellos, nada de esto hubiera sido posible (y no solo por motivos biológicos).

The world is my country, science is my religion

Christiaan Huygens (Países Bajos, 1629-1695)

Matemático, físico y astrónomo

RESUMEN

Tanto el contenido como la distribución y forma química de algunos elementos traza del suelo han sido modificados, directa o indirectamente, por distintas actividades antropogénicas. Estas alteraciones ocasionan un aumento de su concentración en el suelo o en sus lixiviados, pudiendo conducir a la contaminación de las reservas hídricas superficiales o subterráneas.

Los residuos producidos en fundiciones y diversas actividades mineras que, en ocasiones, quedan acumulados en la superficie del suelo son uno de los focos principales de contaminación del sistema suelo-agua por metales y metaloides. Las precipitaciones y la erosión de dichos residuos pueden conducir a la movilización de dichos metal(oid)es de distintas maneras. Una forma de movilización importante, y no suficientemente estudiada, es la que se produce por asociación de los metal(oid)es a sistemas coloidales. Con el fin de proteger la degradación del sistema suelo-agua es necesario disponer de modelos que permitan prevenir los efectos de este proceso dinámico, que estén validados con medidas directas del mismo, y que estén articulados sobre la base del conocimiento de las transformaciones y reacciones que estos elementos sufren en la matriz de suelo y en los coloides dispersados en condiciones naturales. Sin embargo, los modelos actuales no alcanzan el nivel de eficacia deseable debido al escaso conocimiento que existe sobre diversos fenómenos naturales, como es la asociación de elementos tóxicos a coloides y su papel como vectores de especies contaminantes. El escaso desarrollo de técnicas analíticas apropiadas añade una dificultad extra al estudio de estos procesos naturales.

Dos zonas contaminadas por arsénico como consecuencia de antiguas explotaciones mineras en la Comunidad Autónoma de Madrid (España) fueron estudiadas: La mina 'El Verdugal' en Guadalix de la Sierra que presenta residuos de procesamiento ricos en escorodita $[\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ($[\text{As}] = 19 \text{ g kg}^{-1}$) y la mina 'Mónica' en Bustarviejo que contiene residuos principalmente compuestos por arsenopirita $[\text{FeAsS}]$ ($[\text{As}] = 0.2 \text{ g kg}^{-1}$). En este trabajo se estudió la movilización del arsénico y otros metales en zonas colindantes a los residuos. Con este fin, se ha propuesto una estrategia basada en el análisis complementario de los minerales del suelo y del sedimento así como de su fracción coloidal dispersable con tamaño menor de 1000 nm. Esta estrategia se basa en la combinación de técnicas de

análisis tales como: (1) Fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico acoplado a plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas (AF4-ICP-MS) y detección de partículas individuales mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (SP-ICP-MS), con las que se obtiene la distribución por tamaños de la fracción coloidal y de los metal(oid)es asociados, así como (2) Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) sobre la transición electrónica 'K' del arsénico y del hierro, que ofrece información relativa a la especiación química directa de los elementos en fase sólida. Asimismo, el empleo de otras técnicas de análisis tales como la difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitió complementar a las técnicas anteriores.

De manera complementaria, se evaluó la presencia y distribución de talio en los mismos escenarios estudiados. El talio es un metal que presenta una mayor toxicidad que otros elementos como arsénico, mercurio, cadmio o plomo, para la mayor parte de los organismos vivos. Por lo tanto, resulta fundamental conocer los mecanismos geoquímicos que operan en su movilización desde fuentes naturales hasta su acumulación en los suelos. La aplicación de la microscopía electrónica de barrido en combinación con la espectrometría de dispersión de energía de rayos X y la catodoluminiscencia (SEM-EDS-CL) permitió estudiar la distribución de talio en suelos afectados por residuos mineros, así como evaluar el papel de los coloides y de las fases microscópicas en la retención y el transporte del talio dentro del sistema suelo-agua.

Mediante la combinación de las técnicas de análisis indicadas, se pretende investigar los mecanismos fundamentales que determinan el transporte, retención y distribución de elementos tóxicos en suelos afectados por residuos tóxicos abandonados de explotaciones mineras.

SUMMARY

Both the distribution and chemical forms of trace elements in the soil have been modified directly or indirectly by several anthropogenic activities. These alterations have caused an increase in the concentration of trace elements in the soil or their leaching, thus leading to the pollution of surface or subsurface water bodies.

Processing wastes dumped on the soil as a consequence of former smelting and mining activities are considered one of the main sources of metal(loid) pollution to the soil-water system. Weathering and erosion of these wastes may lead to the mobilization of these metal(loid)s by different ways. One important mobilization mode, which has not been sufficiently studied, is that carried out by the association of the metal(loid)s to colloidal phases. In order to protect the soil-water system from degradation and prevent the effects of this dynamic process, it is necessary that models on the transformations and reactions that these elements undergo within the soil and the released colloids under natural conditions become available, and these models are validated through direct measurements. However, one of the main limitations for the development and application of models for description and prevention of pollution processes is the lack of knowledge on natural phenomena such as the association of toxic elements to colloids and their mobilization as vectors of contaminants. Currently, the availability of suitable analytical techniques properly developed to evaluate the extent and the nature of these associations is still limited.

Two mine-affected areas polluted with arsenic in the Community of Madrid (Spain) were studied: The 'Verdugal' mine in Guadalix de la Sierra with scorodite-rich ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wastes ($[\text{As}] = 19 \text{ g kg}^{-1}$) and the 'Monica' mine in Bustarviejo containing arsenopyrite (FeAsS) wastes ($[\text{As}] = 0.2 \text{ g kg}^{-1}$). We focused our investigation on the mobilization of arsenic (As) and other metals into the surrounding areas. An approach based on the analysis of both the bulk soils and sediments and their dispersible colloidal fractions with sizes smaller than 1000 nm was selected. This approach involves a set of state-of-the-art analytical techniques: (1) Asymmetric flow field-flow fractionation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (AF4-ICP-MS) and single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS), in order to obtain the size distribution of the

metal(loid)s bound to colloids, as well as (2) X-ray absorption spectroscopy (XAS) of the As and Fe k-edge to determine the chemical speciation of the elements in the solid phase. Other techniques such as X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were also used in order to complement the analytical techniques cited above.

Additionally, the thallium occurrence and partitioning in the selected scenarios was also evaluated. Thallium is a metal which shows greater acute and chronic toxicity than other elements such as arsenic, mercury, cadmium or lead, for most organisms. It is essential to know the geochemical mechanisms that control thallium mobilization from natural sources and its accumulation in the soil. By means of the scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectrometry and cathodoluminescence (SEM-EDS-CL), we studied thallium distribution in mine-affected soils as well as the role of colloids for metal retention and transport in the soil-water system.

Through the combination of all the analytical techniques cited above, we aimed to investigate fundamental mechanisms that determine the transport, retention and distribution of toxic elements in soils affected by toxic wastes from abandoned mine sites.

ABREVIATURAS

AF4	Fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico (<i>Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation</i>)
AMD	Drenaje ácido de minas (<i>Acid Mine Drainage</i>)
BCR	Extracción química secuencial en tres etapas desarrollado por el BCR (<i>Community Bureau of Reference</i>)
CF	Fracción coloidal (<i>Colloidal Fraction</i>) de tamaño 1000 – 10 nm
CL	Catodoluminiscencia (<i>Cathodoluminescence</i>)
CS	Suspensión coloidal de tamaño ≤ 1000 nm (<i>Colloid Suspension</i>)
DCF	Fracción coloidal dispersable (<i>Dispersible Colloidal Fraction</i>) de tamaño ≤ 1000 nm, aislada por centrifugación tras lixiviar las muestras de suelo durante 24 h (relación suelo:agua = 1:10)
DF	Fracción disuelta (<i>Dissolved Fraction</i>) de tamaño < 10 nm, aislada tras ultrafiltrar la DCF a través de membrana de 100 kDa
EC	Conductividad eléctrica (<i>Electrical Conductivity</i>)
ECEC	Capacidad efectiva de intercambio catiónico de bases intercambiables (<i>Effective Cation Exchange Capacity</i>)
EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>)
ESRF	Sincrotrón europeo de Grenoble, Francia (<i>European Synchrotron Radiation Facility</i>)
EXAFS	Espectroscopía de absorción de rayos X de estructura fina (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>)
F	Finca adyacente (<i>Farm</i>) que recoge el exceso de escorrentía que inunda la zona de acumulación (SP)
FFF	Fraccionamiento en flujo mediante campos (<i>Flow Field-Flow Fractionation</i>)
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP-OES	Espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>)
LCF	Combinación lineal de espectros (<i>Linear Combination Fitting</i>)

LOD	Límite de detección (<i>Limit of Detection</i>)
LQ	Límite de cuantificación (<i>Limit of Quantification</i>)
PEEK	Poliéter éter-cetona (<i>Polyether Ether Ketone</i>)
PEs	Poliéter sulfona (<i>Polyether Sulfone</i>)
RB	Cauce del arroyo (<i>River Bed</i>) de Guadalix de la Sierra
RC	Celulosa regenerada (<i>Regenerated Cellulose</i>)
SDS	Dodecilsulfato de sodio (<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SEP	Extracción química secuencial para fraccionar arsénico y hierro en fase sólida (<i>Sequential Extraction Procedure</i>)
SP	Zona de acumulación (<i>Sedimentation Pond</i>) de Guadalix de la Sierra
SP-ICP-MS	Detección de partículas individuales por ICP-MS (<i>Single particle ICP-MS</i>)
SS	Subsuelo (<i>Sub Soil</i>) recogido entre 15 y 30 cm en profundidad debajo del cauce del arroyo (RB)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TOC	Carbono orgánico total (<i>Total Organic Carbon</i>)
UV-Vis	Espectrofotometría de absorción ultravioleta-visible (<i>UV-Vis Absorption Spectrophotometry</i>)
WP	Residuo minero (<i>Waste Pile</i>) presente tanto en la zona de Guadalix de la Sierra como en la zona de Bustarviejo
XAS	Espectroscopía de absorción de rayos X (<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>)
XANES	Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del máximo de energía (<i>X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy</i>)
XRD	Difracción de rayos X (<i>X-ray Diffraction</i>)
XXX y col.	Autor XXX y colaboradores

ÍNDICE

I. Introducción	33
1. La contaminación del suelo por elementos traza	35
1.1. La fase coloidal del suelo	35
1.2. Movilización de elementos tóxicos asociados a coloides	37
2. El papel de los coloides como vectores de elementos tóxicos en el sistema suelo-agua	38
2.1. Limitaciones de la caracterización coloidal en sistemas reales	39
2.1.1. Naturaleza de la fracción móvil de los coloides del suelo	40
2.1.2. Mecanismos de sorción metal(oide)-coloide	40
2.1.3. Fundamentos físicos del transporte de vectores coloidales	40
2.2. Arsénico y talio: Casos antagónicos de movilización coloidal	41
3. La importancia de las técnicas analíticas en la caracterización de elementos tóxicos asociados a vectores coloidales	43
3.1. Espectroscopía de absorción de rayos X	44
3.2. Fraccionamiento en flujo por campo de flujo	46
3.3. Detección de partículas individuales mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo	48
II. Objetivos	51
III. Experimental	57
1. Liberación y dispersión de arsénico en suelos afectados por residuos mineros	59
1.1. Materiales y métodos	60
1.1.1. Descripción de la zona experimental, toma de muestras y análisis realizados	60

1.1.2. Microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y extracción química secuencial	61
1.1.3. Espectroscopía de absorción de rayos X	62
1.2. Resultados	63
1.2.1. Zona experimental y características de los suelos	63
1.2.2. Determinación de la concentración de metal(oid)es	64
1.2.3. Observación de fases minerales por microscopía electrónica de barrido	64
1.2.4. Extracción química secuencial para determinar el fraccionamiento de As y Fe en la fase sólida	66
1.2.5. Especiación de As y Fe por espectroscopía de absorción de rayos X	68
1.3. Discusión	70
1.3.1. Especiación de As en el residuo minero: Lixiviación vertical	70
1.3.2. Especiación de As en suelos colindantes: Dispersión lateral	70
1.4. Conclusiones	72
 2. Caracterización de la fracción coloidal mediante fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico y espectroscopía de absorción de rayos X para el estudio de la liberación y movilización de arsénico coloidal en suelos contaminados	 75
2.1. Materiales y métodos	76
2.1.1. Fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico	76
2.1.1.1. Inversión estérica y calibración en tamaños	77
2.1.1.2. Recuperación del canal	78
2.1.2. Aplicación de los métodos de fraccionamiento en flujo sobre coloides aislados de muestras de suelo contaminadas	79
2.1.2.1. Muestreo y descripción de la zona experimental	79
2.1.2.2. Aislamiento de la fracción coloidal dispersable de los suelos	81
2.1.2.3. Cuantificación de la masa de coloides	82
2.1.3. Concentraciones elementales y carbono total	83
2.1.4. Microscopía electrónica de transmisión	83
2.1.5. Fluorescencia microfocalizada de rayos X	83

2.1.6. Espectroscopía de absorción de rayos X de As y Fe	84
2.2. Resultados	85
2.2.1. Optimización de la separación de coloides por AF4(-UV-Vis-ICP-MS)	85
2.2.1.1. Estabilidad de la fracción coloidal dispersable	86
2.2.1.2. Efectos de sobrecarga y comportamiento lineal	87
2.2.1.3. Flujo cruzado aplicado	89
2.2.1.4. Composición del portador	89
2.2.2. Caracterización coloidal de las muestras de Guadalix de la Sierra	94
2.2.2.1. Composición y distribución de tamaños de la fracción coloidal dispersable	94
2.2.2.2. Observación de la fracción coloidal dispersable por microscopía electrónica y microfluorescencia de rayos X	97
2.2.2.3. Especiación de As y Fe en la fracción coloidal	98
2.2.2.4. Composición de la fracción coloidal y de la fracción disuelta respecto al suelo de partida	103
2.3. Discusión	105
2.3.1. Fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico como técnica de caracterización de coloides	105
2.3.2. Composición de la fracción coloidal y especiación de As y Fe	106
2.3.3. Composición de la fracción coloidal dispersable y propiedades del suelo	107
2.3.4. Implicaciones para el As y movilidad de los metales	108
2.4. Conclusiones	108
3. Estudio y caracterización de la fracción coloidal mediante detección de partículas individuales - espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo y espectroscopía de absorción de rayos X para el estudio de la liberación de arsénico coloidal desde muestras medioambientales	111
3.1. Fundamentos de la detección de partículas individuales - espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo	112
3.2. Experimental	114

3.2.1. Estándares empleados	114
3.2.2. Fracciones coloidales: aislamiento, ultrafiltración y cuantificación	115
3.2.3. Determinación de tamaños mediante SP-ICP-MS	117
3.2.4. Espectroscopía de absorción de rayos X	118
3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión	119
3.3. Resultados y discusión	119
3.3.1. Movilización de As en forma particulada	119
3.3.2. Análisis de partículas coloidales de As mediante SP-ICP-MS	121
3.3.3. Especiación de As en la fracción coloidal mediante XAS	126
3.3.4. Confirmación de resultados por microscopía electrónica de transmisión	130
3.4. Conclusiones	131
4. Movilización de arsénico coloidal por escorrentía superficial desde suelos afectados por residuos mineros	133
4.1. Materiales y métodos	134
4.1.1. Descripción de la zona estudiada y experimentos de simulación de lluvia	134
4.1.2. Aislamiento de las suspensiones coloidales de la escorrentía	136
4.1.3. Caracterización por tamaños mediante fraccionamiento en flujo acoplado a ICP-MS	137
4.1.4. Espectroscopía de absorción de rayos X aplicada a coloides	137
4.2. Resultados	138
4.2.1. Principales características de las suspensiones coloidales	138
4.2.2. Caracterización por tamaños de las suspensiones coloidales y distribución de metal(oid)es asociados a coloides en la zona de acumulación	144
4.2.3. Especiación de As y Fe en coloides	146
4.3. Discusión	150
4.3.1. Escorodita coloidal como vector de dispersión de As con la escorrentía superficial	150
4.3.2. Migración de As coloidal en los suelos del cauce del arroyo	151
4.4. Conclusiones	152

5. Fases coloidales y minerales de arsénico en las cercanías de la mina	
Mónica (Bustarviejo, Madrid): Especiación y transporte en superficie	155
5.1. Materiales y métodos	156
5.1.1. Descripción experimental y toma de muestras	156
5.1.1.1. Propiedades físico-químicas y concentraciones elementales del suelo	157
5.1.1.2. Extracción química secuencial para determinar el fraccionamiento de As y Fe en la fase sólida	158
5.1.2. Fracción coloidal dispersable y fracción disuelta	158
5.1.2.1. Fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico acoplado a ICP-MS	159
5.1.3. Microscopía	160
5.1.3.1. Microscopía electrónica de barrido	160
5.1.3.2. Microscopía electrónica de transmisión	160
5.1.4. Espectroscopía Mössbauer	160
5.1.5. Espectroscopía de absorción de rayos X de As y Fe	161
5.1.6. Fases minerales estables y termodinámicamente favorables: Modelización geoquímica	161
5.2. Resultados	162
5.2.1. Caracterización de los horizontes del suelo	162
5.2.1.1. Propiedades físico-químicas y composición elemental de suelos y aguas	162
5.2.1.2. Fraccionamiento elemental en fase sólida: Extracción secuencial de elementos tóxicos	165
5.2.1.3. Observaciones y análisis por microscopía electrónica de barrido	168
5.2.1.4. Especiación de fases minerales de Fe: Espectroscopía Mössbauer	170
5.2.1.5. Especiación de As y Fe por espectroscopía de absorción de rayos X	173
5.2.2. Caracterización de la fracción coloidal dispersable	175
5.2.2.1. Determinación elemental y cuantificación de coloides	175

5.2.2.2. Distribución por tamaños de la fracción coloidal dispersable y de los metal(oid)es asociados por fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico	177
5.2.2.3. Observación de la fracción coloidal dispersable por microscopía electrónica de transmisión	178
5.2.2.4. Especiación de Fe mediante espectroscopía Mössbauer	179
5.2.2.5. Especiación de As y Fe coloidal mediante espectroscopía de absorción de rayos X	181
5.2.3. Modelización geoquímica	183
5.2.3.1. Fases estables en el residuo minero	183
5.2.3.2. Fases estables en el cauce del arroyo	186
5.3. Discusión	190
5.3.1. Dispersión de As en los suelos adyacentes al cauce	190
5.3.2. Movilización de As en fases coloidales	191
5.3.3. Especiación de As y Fe en condiciones anóxicas	193
5.3.4. Comparación de la especiación de As en suelos y coloides	194
5.4. Conclusiones	195
6. Aplicación de la microscopía electrónica de barrido con detección catodoluminiscente para la identificación de talio en suelos	197
6.1. Materiales y métodos	199
6.1.1. Compuestos y minerales de referencia	199
6.1.2. Microscopía electrónica de barrido con detección catodoluminiscente	199
6.1.3. Estudio de dos escenarios contaminados por talio	199
6.1.3.1. Geología, composición y propiedades de los suelos	200
6.1.3.1. Extracción secuencial de talio	201
6.2. Resultados	201
6.2.1. Catodoluminiscencia de cuarzo sintético dopado con talio	201
6.2.2. Luminiscencia de minerales paragenéticos de talio	205
6.2.3. Escenarios contaminados de la Comunidad Autónoma de Madrid	207

6.2.3.1. Concentración de talio y características de los suelos	207
6.2.3.2. Extracción química secuencial para determinar el fraccionamiento de talio	208
6.2.3.3. Origen de la contaminación: Talio en rocas del residuo minero	209
6.2.3.4. Dispersión de la contaminación: Talio en suelos	211
6.3. Discusión	213
6.3.1. Determinación catodoluminiscente de talio	213
6.3.2. Talio geogénico	213
6.3.3. Distribución de talio en suelos	214
6.4. Conclusiones	217
IV. Conclusiones	219
V. Anexos	225
A1. Escenarios estudiados en la Comunidad Autónoma de Madrid	227
A1.1. Mina 'El Verdugal' – Guadalix de la Sierra	228
A1.2. Mina 'Mónica' – Bustarviejo	230
A2. Espectroscopía de absorción de rayos X	233
A2.1. Fundamentos de la técnica	233
A2.1.1. Transiciones electrónicas	234
A2.2. Instrumentación	235
A2.2.1. Sistema óptico	236
A2.2.1.1. Rendijas	236
A2.2.1.2. Monocromador	236
A2.2.2. Detector	237
A2.2.2.1. Detector de ionización	237
A2.2.2.2. Detector de fluorescencia	238
A2.3. Obtención y tratamiento de datos	239
A2.3.1. Calibración	239
A2.3.2. Características de los espectros XAS	240

A2.3.3. Normalización de espectros	241
A2.3.4. Comparación de espectros con estándares	242
A2.3.5. Confirmación de compuestos mayoritarios: Ajuste esfera a esfera	245
A3. Fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico	247
A3.1. Fundamentos de la técnica	247
A3.1.1. Modos de operación de la técnica	248
A3.2. Instrumentación	250
A3.2.1. Bombeo e introducción de la muestra	251
A3.2.2. Detector UV-Visible	251
A3.2.3. Detector ICP-MS	251
A4. Otras técnicas de análisis empleadas	253
A4.1. Difracción de rayos X	253
A4.2. Microscopía electrónica de barrido	253
A4.3. Microscopía electrónica de transmisión	256
A4.4. Espectroscopía Mössbauer	256
A5. Descripción de los métodos de análisis	257
A5.1. Propiedades físico-químicas del suelo	257
A5.1.1. Medida del pH y conductividad	257
A5.1.2. Textura	257
A5.1.3. Bases y aluminio intercambiables	257
A5.1.4. Carbono orgánico	258
A5.2. Cuantificación de los elementos traza	258
A5.3. Extracción química secuencial de elementos tóxicos	259
A5.3.1. Procedimiento SEP	259
A5.3.2. Procedimiento para fraccionar el talio del suelo	260
A6. Artículos publicados	263
<hr/> VI. Bibliografía <hr/>	357

CONTENTS

I. Introduction	33
1. Soil contamination by trace elements	35
1.1. The colloidal phase of soil	35
1.2. Toxic elements mobilization bound to colloids	37
2. Role of colloids as vectors of toxic elements in the soil-water system	38
2.1. Limitations of the colloidal characterization in natural systems	39
2.1.1. Nature of the colloidal mobile fraction of soils	40
2.1.2. Sorption mechanisms of metal(loid) to colloids	40
2.1.3. Physical basis of colloidal vector transport	40
2.2. Arsenic and thallium: Antagonist cases of colloidal mobilization	41
3. Importance of analytical techniques in the characterization of toxic elements bound colloidal vectors	43
3.1. X-ray absorption spectroscopy	44
3.2. Flow field-flow fractionation	46
3.3. Single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry	48
II. Objectives	51
III. Experimental	57
1. Spread and partitioning of arsenic in mining-affected soils	59
1.1. Materials and methods	60
1.1.1. Studied site, sample collection and analyses	60
1.1.2. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and sequential chemical extraction	61
1.1.3. X-ray absorption spectroscopy	62
1.2. Results	63
1.2.1. Studied site and soil characteristics	63
1.2.2. Metal(oid) contents	64
1.2.3. Scanning electron microscopy	64

1.2.4. Solid-phase elemental fractionation of arsenic and iron	66
1.2.5. Arsenic and iron speciation by XAS analyses	68
1.3. Discussion	70
1.3.1. Arsenic speciation in the waste pile: vertical leaching	70
1.3.2. Arsenic speciation in downstream soils: lateral spreading	70
1.4. Conclusions	72
 2. Colloidal fraction characterization by asymmetric flow field-flow fractionation and X-ray absorption spectroscopy and study of release and mobilization of colloidal arsenic in contaminated soils	 75
2.1. Materials and methods	76
2.1.1. Asymmetric flow field-flow fractionation	76
2.1.1.1. Steric inversion and size calibration	77
2.1.1.2. Channel recovery	78
2.1.2. Application of flow field-flow fractionation methods to colloids isolated from contaminated soils	79
2.1.2.1. Sampling and site description	79
2.1.2.2. Isolation of dispersible colloidal fraction of soils	81
2.1.2.3. Mass quantification of colloids	82
2.1.3. Elemental concentrations and total organic carbon	83
2.1.4. Transmission electron microscopy	83
2.1.5. Microfocused synchrotron X-ray fluorescence	83
2.1.6. Arsenic and iron X-ray absorption spectroscopy	84
2.2. Results	85
2.2.1. Optimization of the colloid separation by AF4(-UV-Vis-ICP-MS)	85
2.2.1.1. Stability of the dispersible colloidal fraction	86
2.2.1.2. Overloading effects and linear response	87
2.2.1.3. Applied crossflow	89
2.2.1.4. Carrier composition	89
2.2.2. Colloidal characterization of samples from Guadalix de la Sierra	94
2.2.2.1. Composition and size distribution of the dispersible colloidal fraction	94

2.2.2.2. Observation of the dispersible colloidal fraction by electron microscopy and X-ray fluorescence	97
2.2.2.3. Arsenic and iron speciation of the colloidal fraction	98
2.2.2.4. Composition of the dispersible colloidal fraction and the dissolved fraction in comparison with the soil	103
2.3. Discussion	105
2.3.1. Asymmetric flow field-flow fractionation as colloid characterization technique	105
2.3.2. Composition of the colloidal fraction and arsenic and iron speciation	106
2.3.3. Composition of the dispersible colloidal fraction and bulk sample properties	107
2.3.4. Implications of arsenic and metal mobility	108
2.4. Conclusions	108
 3. Study and characterization of the colloidal fraction by single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry and X-ray absorption spectroscopy for studying the release of colloidal arsenic from environmental samples	 111
3.1. Fundamentals of single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry	112
3.2. Experimental	114
3.2.1. Standards, chemicals and reagents	114
3.2.2. Colloidal fractions: isolation, ultrafiltration and quantification	115
3.2.3. Size determination by SP-ICP-MS	117
3.2.4. X-ray absorption spectroscopy	118
3.2.5. Transmission electron microscopy	119
3.3. Results and discussion	119
3.3.1. Mobilization of arsenic in particulate colloids	119
3.3.2. Analysis of arsenic-colloidal particles by SP-ICP-MS	121
3.3.3. Arsenic speciation in the colloidal fraction by XAS	126
3.3.4. Validation of results by transmission electron microscopy	130
3.4. Conclusions	131

4. Colloidal mobilization of arsenic from mining-affected soils by surface runoff	133
4.1. Materials and methods	134
4.1.1. Site description and rainfall simulation experiments	134
4.1.2. Isolation of the colloid-suspensions in runoff	136
4.1.3. Size characterization by asymmetric flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS	137
4.1.4. Arsenic and iron K-edge X-ray absorption spectroscopy analyses	137
4.2. Results	138
4.2.1. Main characteristics of colloid-suspensions	138
4.2.2. Size characterization of colloid-suspensions and distribution of metal(loid)s bound to colloids in the sedimentation-pond	144
4.2.3. Arsenic and iron speciation in colloids	146
4.3. Discussion	150
4.3.1. Colloidal scorodite as vector for arsenic dispersion with surface runoff	150
4.3.2. Migration of colloidal arsenic into the downstream soils	151
4.4. Conclusions	152
 5. Colloidal and mineral arsenic phases at the surrounding of the ‘Monica’ mine (Bustarviejo, Madrid): Speciation and superficial transport along the stream	155
5.1. Materials and methods	156
5.1.1. Experimental site and sampling	156
5.1.1.1. Physicochemical properties and elemental concentrations of soils	157
5.1.1.2. Arsenic and iron sequential extractions	158
5.1.2. Dispersible colloidal fraction and dissolved fraction	158
5.1.2.1. Asymmetric flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS	159
5.1.3. Microscopy	160
5.1.3.1. Scanning electron microscopy	160
5.1.3.2. Transmission electron microscopy	160

5.1.4. Mössbauer spectroscopy	160
5.1.5. X-ray absorption spectroscopy	161
5.1.6. Thermodynamically favorable mineral phases: Geochemical modeling	161
5.2. Results	162
5.2.1. Characterization of the soils	162
5.2.1.1. Physicochemical properties and elemental composition of soil/water system	162
5.2.1.2. Solid-phase elemental fractionation: Sequential extraction of toxic elements	165
5.2.1.3. Inspection and analysis by scanning electron microscopy	168
5.2.1.4. Speciation of iron mineral phases: Mössbauer spectroscopy	170
5.2.1.5. Arsenic and iron speciation by X-ray absorption spectroscopy	173
5.2.2. Characterization of the dispersible colloidal fraction	175
5.2.2.1. Elemental determination and colloidal mass quantification	175
5.2.2.2. Size distribution of the dispersible colloidal fraction and the metal(loid)s bound to colloids by asymmetric flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS	177
5.2.2.3. Inspection of the dispersible colloidal fraction by transmission electron microscopy	178
5.2.2.4. Iron speciation by Mössbauer spectroscopy	179
5.2.2.5. Colloidal arsenic and iron speciation by X-ray absorption spectroscopy	181
5.2.3. Geochemical modeling	183
5.2.3.1. Stable phases in the processing waste	183
5.2.3.2. Stable phases along the stream	186
5.3. Discussion	190
5.3.1. Arsenic dispersion from the wastes to the adjacent soils	190
5.3.2. Colloidal arsenic mobilization	191
5.3.3. Arsenic and iron speciation under anoxic conditions	193

5.3.4. Comparison of arsenic speciation in soils and colloids	194
5.4. Conclusions	195
6. Application of scanning electron microscopy with cathodoluminescence detection for the identification of thallium in soils	197
6.1. Materials and methods	199
6.1.1. Reference minerals and compounds	199
6.1.2. Scanning electron microscopy with cathodoluminescence detection	199
6.1.3. Study of two scenarios affected by thallium contamination	199
6.1.3.1. Geology, composition and soil properties	200
6.1.3.1. Thallium sequential extraction	201
6.2. Results	201
6.2.1. Spectral cathodoluminescence of synthetic quartz doped with thallium	201
6.2.2. Luminescence of paragenetic thallium minerals	205
6.2.3. Scenarios affected by abandoned mine facilities in the Community of Madrid	207
6.2.3.1. Thallium concentration and soil characteristics	207
6.2.3.2. Solid-phase elemental fractionation of thallium	208
6.2.3.3. Contamination origin: Thallium-hosting rocks	209
6.2.3.4. Contamination dispersion: Thallium in soils	211
6.3. Discussion	213
6.3.1. Cathodoluminescence detection of thallium	213
6.3.2. Geogenic thallium	213
6.3.3. Thallium partitioning in soils	214
6.4. Conclusions	217
<hr/> IV. Conclusions <hr/>	219
<hr/> V. Supplementary Material <hr/>	225
A1. Studied scenarios in the Community of Madrid	227

A1.1. 'El Verdugal' mine – Guadalix de la Sierra	228
A1.2. 'Monica' mine – Bustarviejo	230
A2. X-ray absorption spectroscopy	233
A2.1. Fundamentals	233
A2.1.1. Electronic transitions	234
A2.2. Instrumentation	235
A2.2.1. Optical system	236
A2.2.1.1. Slits	236
A2.2.1.2. Monochromator	236
A2.2.2. Detector	237
A2.2.2.1. Ionization chamber	237
A2.2.2.2. Fluorescence detector	238
A2.3. Data treatment	239
A2.3.1. Calibration	239
A2.3.2. Characteristics of X-ray absorption spectra	240
A2.3.3. Spectra normalization	241
A2.3.4. Linear combination fitting	242
A2.3.5. Confirmation of prevailing compounds: Shell by shell fitting	245
A3. Asymmetric Flow field-flow fractionation	247
A3.1. Fundamentals	247
A3.1.1. Operation mode	248
A3.2. Instrumentation	250
A3.2.1. Pumping and sample introduction	251
A3.2.2. UV-Vis detector	251
A3.2.3. ICP-MS detector	251
A4. Complementary analysis techniques	253
A4.1. X-ray diffraction	253
A4.2. Scanning electron microscopy	253
A4.3. Transmission electron microscopy	256
A4.4. Mössbauer spectroscopy	256

A5. Description of the analysis methods	257
A5.1. Physicochemical properties of soils	257
A5.1.1. Electrical conductivity and pH measurements	257
A5.1.2. Texture	257
A5.1.3. Exchangeable bases and aluminum	257
A5.1.4. Organic carbon	258
A5.2. Multi-elemental quantification	258
A5.3. Sequential chemical extractions	259
A5.3.1. Sequential extraction procedure (SEP)	259
A5.3.2. Procedure for thallium fractionation in soils	260
A6. Publications	263
<hr/> VI. References <hr/>	357

I. Introducción

1. LA CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR ELEMENTOS TRAZA

Tanto la distribución como las formas químicas de los elementos traza que componen la corteza terrestre han sido modificadas, directa o indirectamente, por distintas fuentes antropogénicas [1]. Una de las principales causas antropogénicas de la movilización de elementos traza es la acumulación y el abandono de residuos procedentes de actividades mineras sobre el suelo, donde permanecen expuestos a las precipitaciones atmosféricas y a la erosión durante años. Estas situaciones generan variaciones importantes de la concentración natural de elementos potencialmente tóxicos en el suelo, por encima de los niveles naturales, o su lixiviación, pudiendo conducir a la contaminación de las reservas hídricas.

La toxicidad de estos elementos y su tendencia a persistir en el medio justifican la relevancia científica y medioambiental de su contribución a la contaminación del suelo. Para prevenir la degradación del sistema suelo-agua, la investigación científica sobre el proceso de contaminación difusa o puntual por estos elementos no debe consistir en la mera determinación estática de su concentración en el suelo o de las propiedades del mismo que condicionan su transporte. Hay que disponer de modelos que permitan prevenir los efectos de este proceso dinámico y que estén validados con medidas directas del mismo. Estos modelos deben articularse sobre el conocimiento de las transformaciones y reacciones que estos elementos sufren en la matriz del suelo en condiciones naturales, así como de sus interacciones con los componentes presentes en la fase acuosa del suelo.

1.1. La fase coloidal del suelo

Las partículas coloidales se encuentran en la mayoría de los sistemas naturales, incluyendo aguas superficiales, macroporos del suelo y sistemas acuosos subterráneos. Las lluvias intensas generalmente provocan la infiltración rápida de aguas con baja fuerza iónica a través de macroporos del suelo, provocando unas condiciones geoquímicas que favorecen la liberación y el transporte coloidal.

La movilización y el transporte de coloides en suelos y acuíferos pueden verse afectados por fluctuaciones en la velocidad de flujo y las propiedades químicas de la fase acuosa (p.e. pH, fuerza iónica, potencial redox). Estas variaciones son insignificantes o al menos despreciables en la mayoría de los

acuíferos naturales, pero pueden ser muy importantes en el sistema suelo-agua. Las perturbaciones físicas y químicas en los sistemas suelo-agua están también relacionadas con otros factores, tales como el uso del suelo, la recarga artificial de acuíferos, las condiciones redox de estas aguas o los residuos industriales depositados en la superficie del suelo, que pueden alterar de manera drástica la generación de dichos coloides [2]. La dispersión de coloides del suelo modifica además la conductividad hidráulica del suelo afectando por tanto, a los fenómenos naturales de infiltración [3, 4]. En la evaluación del proceso de movilización de partículas coloidales deben tenerse en cuenta tres aspectos fundamentales: i) dispersión o liberación de los coloides, ii) su tamaño y estabilidad una vez dispersos en el agua o en la interfase suelo-agua, y iii) el tamaño de poro del suelo y la posible generación de flujos preferenciales [5-7].

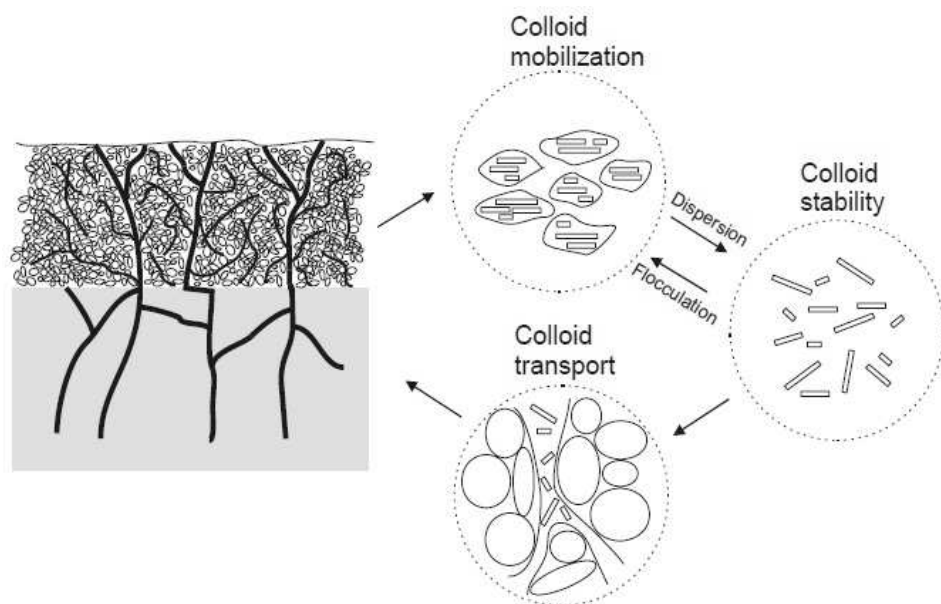


Figura I.1. Ilustración de los principales aspectos a considerar en la movilización coloidal [8].

Con un tamaño de partícula entre 1 nm y 1 μm [9], la fracción coloidal del suelo agrupa partículas y otras entidades de naturaleza muy variada incluyendo minerales de arcilla, sesquióxidos, biocoloides (virus, bacterias, algas), sustancias húmicas y otras macromoléculas orgánicas [10]. Si bien no se conocen en detalle los

mecanismos y procesos cinéticos de los fenómenos de liberación y movilización coloidal [11], diversos autores han puesto de manifiesto diferentes factores físicos y químicos que alteran la concentración de coloides suspendidos en la fase acuosa del suelo [12-15].

1.2. Movilización de elementos tóxicos asociados a coloides

La movilización de elementos tóxicos mediada por coloides es un fenómeno de gran importancia cuyos mecanismos fundamentales y su participación en el proceso global de contaminación del suelo no están suficientemente identificados ni descritos, limitando también el desarrollo de modelos eficientes para la prevención de la contaminación del suelo por estos elementos.

La toxicidad, la biodisponibilidad y el transporte de los elementos tóxicos dependen de su especiación química. Según la IUPAC, la especiación química se define como la clara identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real. Las partículas de mayor tamaño se depositan rápidamente en forma de sedimentos, pudiéndose luego re-suspender como consecuencia de cambios físicos y/o químicos [16]. Por el contrario, la materia coloidal persiste durante más tiempo en la suspensión, no solamente debido a sus dimensiones reducidas, sino también como consecuencia de la estabilización electrostática y estérica.

Se pueden diferenciar tres tipos de coloides móviles en el suelo: (i) partículas portadoras de la especie contaminante que se generan por desagregación y disolución de fases cementantes dando lugar a su movilización *in situ*, (ii) partículas intrínsecas que incorporan al contaminante como componente estructural debido por ejemplo a reacciones de precipitación en condiciones microscópicas de supersaturación y (iii) biocoloides tales como virus y bacterias que se incorporan al suelo como consecuencia actividades antropogénicas y geogénicas [17].

Cualesquiera que sean los mecanismos físicos y químicos involucrados en la movilización *in situ* de coloides y su transporte a través del suelo, es evidente que estas partículas pueden retener elementos tóxicos, facilitar su movimiento y alcanzar elevadas tasas de transporte, difíciles de determinar y predecir. De esta forma, los coloides actúan como vectores ambientales de estos contaminantes que

se desplazan suspendidos en la fase acuosa del suelo o en agua de escorrentía, modificando además su biodisponibilidad y su reactividad química [18].

2. EL PAPEL DE LOS COLOIDES COMO VECTORES DE ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SISTEMA SUELO-AGUA

Para que el transporte coloidal de elementos tóxicos tenga relevancia medioambiental se deben cumplir las siguientes condiciones: (i) la concentración de coloides potencialmente móviles en el suelo debe ser suficientemente elevada, (ii) los complejos coloide-contaminante deben poder alcanzar zonas no contaminadas relativamente alejadas de la fuente de contaminación, (iii) los elementos tóxicos deben de quedar fuertemente retenidos en las partículas y (iv) el elemento contaminante debe ser potencialmente tóxico [9]. Así, ciertos coloides de dimensiones nanométricas adquieren la condición de vectores ambientales cuya importancia relativa en la contaminación del suelo a escala macroscópica puede ser extremadamente variable dependiendo de la zona estudiada [18, 19]. Las propiedades y el comportamiento de los coloides de tamaño a veces nanométrico juegan un papel importante en el destino de los elementos traza gracias a la estabilidad de estas fases en suspensión, lo que permite que se transporte largas distancias antes de que la coagulación o la floculación favorezcan la deposición de estos coloides en forma de sedimentos [20].

Grolimund y col. [21] y Karathanasis y col. [22] fueron los primeros en poner de manifiesto este fenómeno de transporte de metales asociados a coloides en materiales edáficos. Los primeros demostraron que un cambio en la fuerza iónica de la fase acuosa del suelo promovía la liberación de coloides, aumentando las tasas de transporte de plomo asociado. Los segundos demostraron que la adición externa de coloides minerales en la superficie del suelo aumentaba entre 5 y 50 veces las tasas de transporte de cobre y cinc con respecto a suelos control sin la presencia de dichos coloides. Más tarde se comprobó que la adición de biosólidos coloidales también provoca un considerable aumento del transporte de cobre, cinc y plomo en suelos de diversa naturaleza [23] o el papel de los coloides de aluminio en sistemas de drenajes ácidos de minas como vectores de otros metales [24]. Así mismo, se ha comprobado que los coloides del suelo pueden también contribuir como vectores en procesos de pérdida de nutrientes o, incluso, diferentes

patógenos y sustancias contaminantes en suelos agrícolas [25, 26]. Por otra parte, Baumann [27] explicó cómo los coloides presentes en sistemas acuosos también juegan un papel fundamental en el transporte de contaminantes en aguas subterráneas, pudiéndose favorecer o retardar este transporte dependiendo de la naturaleza de los coloides. Más recientemente, Fritzsche y col. [28] demostraron el incremento de la movilización de arsénico en columnas empaquetadas cuando se produce la asociación del mismo a óxidos de hierro coloidales.

2.1. Limitaciones de la caracterización coloidal en sistemas reales

Hasta la fecha se ha generado una base de conocimiento relativamente sólida en aspectos concretos relativos a la liberación y dispersión de coloides y, en menor medida, en relación a su asociación con algunos contaminantes y su movilidad en sistemas ideales. Sin embargo, estos conocimientos son aún escasos para llegar a comprender (menos aún para predecir) el papel de los coloides como vectores en sistemas heterogéneos y multifásicos como es el suelo en sus condiciones naturales. El efecto de la heterogeneidad del suelo y de las condiciones de no-equilibrio físico en el flujo del agua (fenómenos de flujo preferencial) en la movilización *in situ* y transporte de coloides no están suficientemente dilucidadas [29]. En condiciones de no-equilibrio físico, se producen procesos difusivos entre los dominios de agua inmóvil (agua residente de elevada fuerza iónica) y los de agua móvil (agua de lluvia de baja fuerza iónica) que pueden ser determinantes en el transporte de coloides. En los casos en los que el flujo preferencial domina su movimiento, el agua se infiltra en contacto con un volumen reducido del suelo y, por tanto, la disolución efluente puede mantener niveles bajos de fuerza iónica [30]. En estos casos, es difícil determinar la causa de la liberación de coloides. Por último, los flujos preferenciales podrían acelerar el transporte de coloides introducidos en el suelo desde su superficie o el de aquellos posicionados en la inmediación de los dominios de flujo preferencial; por el contrario, pueden reducir la movilización *in situ* y la lixiviación de coloides localizados a distancias críticas de dichos dominios [10].

El transporte de elementos traza mediado por coloides es un fenómeno de gran importancia, cuyos mecanismos no están suficientemente descritos. Tal es el caso de los factores que determinan la unión metal(oide)-coloide, y que requieren de una mayor investigación al respecto:

2.1.1. Naturaleza de la fracción móvil de los coloides del suelo

Si bien en ocasiones se asume que la naturaleza mineral y composición química de los coloides móviles en el suelo es semejante a las características de su fracción fina, no existe suficiente información para validar esta hipótesis de forma cuantitativa ni de la cinética de liberación coloidal. Por otra parte, las propiedades físicas y químicas que afectan a la reactividad superficial de los coloides pueden variar considerablemente en función del tamaño de la partícula liberada modificando las características y la naturaleza iniciales del material de partida.

2.1.2. Mecanismos de sorción metal(oide)-coloide

Es necesario aumentar los límites del conocimiento actual sobre los mecanismos de sorción a escala molecular y la cinética de las reacciones de sorción-desorción que se dan entre los elementos tóxicos y la superficie reactiva de los coloides móviles. Ambos aspectos afectan directamente a la estabilidad del complejo metal(oide)-coloide y, por tanto, son determinantes en el papel de la fracción coloidal del suelo como vector de metal(oid)es. Por otra parte, la estabilidad y la naturaleza de estos mecanismos de sorción condicionan la (bio)disponibilidad del elemento tóxico en el suelo y su ecotoxicidad potencial. Esto debe ser tenido en cuenta no sólo en relación a la (bio)disponibilidad del elemento retenido una vez es liberado de nuevo a la disolución del suelo, sino también a la del complejo vector cuando su tamaño permite su absorción directa por los organismos vivos del suelo, aspecto de especial relevancia ambiental sobre el cual actualmente existen pocas publicaciones científicas.

2.1.3. Fundamentos físicos del transporte de vectores coloidales

La mayor parte de la investigación satisfecha con el fin de esclarecer procesos y fundamentos físicos que operan en el transporte de coloides ha sido realizada en sistemas saturados y columnas de suelo reempaquetado, que raramente representan al suelo en sus condiciones naturales, pero que bajo

condiciones hidrológicas controladas han aportado evidencias sobre el efecto del flujo del agua, la porosidad u otros parámetros químicos de la disolución del suelo en la movilización de vectores. Sin embargo, debido a la heterogeneidad física y química de los sistemas naturales y a la diversidad en las características de los coloides, la predicción del fenómeno de transporte de elementos tóxicos asociados a vectores en el suelo es prácticamente inabordable en la actualidad. Por un lado, el efecto de las condiciones de no-equilibrio físico en el transporte de agua y la existencia de dominios de flujo preferencial en el suelo sobre el transporte de metal(oid)es mediado por vectores coloidales está escasamente caracterizado; por otro, en determinadas condiciones de flujo y cuando las dimensiones del coloide sean menores a las de los poros del suelo, puede producirse el transporte de estas partículas a través de la matriz del suelo, provocando que los coloides permanezcan estables en suspensión por periodos de tiempo relativamente largos antes de coagular o depositarse en la superficie de partículas de mayor tamaño, pudiendo incluso llegar a modificar la porosidad del suelo [31].

2.2. Arsénico y talio: Casos antagónicos de movilización coloidal

Se propone el estudio de dos elementos tóxicos de distinta naturaleza y abundancia: el arsénico y el talio.

El arsénico (As) se distribuye en cantidades traza en la corteza terrestre (abundancia media = $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$), predominantemente en minerales de rocas ígneas y suelos [32]. Las actividades antropogénicas, como son la minería y diversos procesos industriales, han liberado importantes cantidades de As al medio ambiente durante las últimas décadas. Debido a la contaminación de suelos y aguas subterráneas por As, la identificación de los procesos que controlan la movilidad del As se ha convertido en uno de los principales retos científicos de las últimas décadas.

Los compuestos de hierro (Fe) controlan principalmente el intercambio de As entre las fases acuosas y las fases sólidas debido a la gran afinidad de los oxohidróxidos de Fe por el As en condiciones óxicas [33, 34]. Dos estados de oxidación del hierro, Fe(II) y Fe(III), pueden encontrarse en diferentes fases en forma de óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos [35]. Estos compuestos de Fe tienen una gran importancia en los procesos de adsorción/desorción del As presente en

aguas superficiales, y han sido explotados como tecnologías de ‘atrapamiento’ y remediación de As [36-38]. Por otra parte, la presencia de materia orgánica también condiciona la movilidad del As. Las sustancias húmicas disueltas pueden cambiar las condiciones redox del As [39, 40] y competir con el mismo por los sitios de enlace de las fases minerales [41, 42]. Todos estos trabajos previos descritos en la bibliografía científica indican la movilización del As asociado a la fracción coloidal y ponen de manifiesto la importancia de estudiar y caracterizar estas fases coloidales naturales para conocer el destino final del As del suelo.

El talio (Tl), por su parte, se presenta en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias en concentraciones medias inferiores a 1 mg kg^{-1} [43]. La presencia de Tl en sistemas geoquímicos ha sido documentada por varios autores. Liu y col. [44] estudiaron la retención de Tl en el suelo en función del pH y destacaron el papel conjunto del pH y los ácidos húmicos en la adsorción del mismo en goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) y sedimentos. Los ácidos húmicos bloquean la retención del metal en dichos óxidos potenciando su movilidad en el suelo. Xiao y col. [43] estudiaron suelos de China contaminados mediante una extracción química secuencial. En su trabajo, el Tl sólo es extraído en las últimas etapas del método de extracción (con ácido nítrico), de lo que se deduce que una proporción alta de Tl que se incorpora al suelo es potencialmente móvil al pH ácido generalmente encontrado en zonas mineras, aunque tenga que asociarse a otras partículas minerales para transportarse a un pH más básico. Por el contrario, Lis y col. [45] encontraron que una fracción importante del contenido de Tl en suelos próximos a una explotación minera de plomo-cinc en Polonia, se retenía mediante enlaces lábiles y, por tanto, era fácilmente extraíble. Por último, Casiot y col. [46] formularon el único modelo de complejación superficial publicado para la especiación de Tl en aguas de drenaje de una mina de plomo-cinc en la cuenca del Ródano (Francia) así como la distribución de Tl entre una fase particulada o coloidal y la disuelta. Estos autores demostraron que la mayor parte del Tl se encontraba como Tl(I) en disolución y descartaron la asociación del Tl(I) con coloides. Según los pocos trabajos previos existentes sobre el Tl, se puede prever que la movilización del Tl podría producirse asociado o adsorbido a diversas fases minerales afines de tamaño mayor al nanométrico.

En esta Tesis Doctoral se pretenden esclarecer el destino y la distribución de As y Tl procedentes de suelos afectados por antiguas explotaciones mineras, así como evaluar el papel que la fracción coloidal ejerce en la movilización natural para el As y el Tl en suelos contaminados por ambos elementos tóxicos (ver descripción de las zonas estudiadas en el anexo A1). Con estos objetivos, se propone la combinación de técnicas avanzadas de análisis que permitirán ahondar sobre el escaso conocimiento actual de la asociación de elementos traza a las fracciones coloidales.

3. LA IMPORTANCIA DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE ELEMENTOS TÓXICOS ASOCIADOS A VECTORES COLOIDALES

Resulta evidente que los coloides del suelo pueden ejercer un papel crítico como vectores en el proceso de contaminación del sistema suelo-agua por elementos tóxicos. Este fenómeno y los factores edáficos y ambientales que operan en él han sido poco estudiados hasta la fecha, en gran parte debido a las limitaciones de las técnicas convencionales de caracterización y análisis de coloides, y a las dificultades de caracterización de los fenómenos de sorción de los metal(oid)es en los vectores. El correcto estudio de las fases coloidales implicadas en el transporte efectivo de elementos tóxicos, así como el estudio de su distribución espacial y temporal, son asuntos de máxima importancia a la hora de desarrollar posibles estrategias de mitigación y de descontaminación en suelos contaminados por metal(oid)es.

Se han desarrollado diversos planteamientos con el objetivo de investigar los mecanismos de liberación y adsorción de elementos tóxicos por fases minerales [47-49]. Por ejemplo, una estrategia sencilla y muy empleada hasta la fecha en estudios de especiación en fase sólida es la aplicación de extracciones secuenciales, siendo cada una de ellas selectiva de una fase sólida del suelo (orgánica e inorgánica) atendiendo a criterios de extractabilidad. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de este tipo de procedimientos es la falta de selectividad real de algunos reactivos empleados y la posibilidad de re-adsorción y re-distribución de los metal(oid)es a lo largo de todo el proceso [50, 51]. Además, la utilización de técnicas comunes de análisis tales como la difracción de rayos-X

(XRD) y la microscopía electrónica de barrido (SEM), presentan otras limitaciones como son la no identificación de compuestos amorfos en el XRD [52] o la ausencia de información sobre el estado de oxidación del elemento cuantificado por SEM.

Un objetivo principal de esta Tesis Doctoral es proponer una combinación de técnicas analíticas, tanto espectroscópicas como de separación, que permitan caracterizar los vectores coloidales involucrados en la contaminación de elementos tóxicos e identificar la especiación química de dichos elementos tóxicos. La complementariedad y el uso combinado de la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), del fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico (AF4) y de la detección de partículas individuales por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (SP-ICP-MS) abren la posibilidad de avanzar en este conocimiento integrado de manera efectiva.

3.1. Espectroscopía de absorción de rayos X

Tanto la toxicidad como la biodisponibilidad de los elementos dependen en gran medida de su especiación química. Para su cuantificación en matrices heterogéneas, química y estructuralmente complejas, como las que constituyen el suelo, es necesario el empleo de técnicas espectroscópicas selectivas y no destructivas tales como la difracción, la fluorescencia y la espectroscopía de absorción de rayos X. Estas técnicas son en la actualidad uno de los campos más atractivos de la geoquímica y mineralogía ambiental y han tenido un desarrollo importante en los últimos años debido a las posibilidades científicas que ofrecen y al incremento del número de aceleradores de partículas que generan la radiación sincrotrón (Figura 1.2). De todas las técnicas que usan radiación sincrotrón destacan por sus posibilidades en el área de la contaminación por elementos traza las espectroscopías de absorción de rayos X (XAS): la *“X-ray absorption near edge structure”* (XANES) y la *“Extended X-ray absorption fine structure”* (EXAFS) [53, 54]. Mientras el espectro XANES aporta información sobre el estado de oxidación de los elementos retenidos en la fase sólida del suelo, el espectro EXAFS proporciona información sobre las distancias, el número y el tipo de átomos vecinos al átomo absorbente, así como sobre la morfología del compuesto químico y sus ángulos de enlace. Mediante el empleo de estas técnicas se aporta información sobre los procesos de adsorción (formación de complejos de esfera interna y externa) y

precipitación de metal(oid)es en las superficies de minerales de arcilla y óxidos de distinta naturaleza [55, 56] o en muestras de suelos y sedimentos contaminados [57-59]. Esta información es de gran relevancia para la validación de modelos de transporte de elementos traza y para la estimación de la toxicidad potencial derivada de la contaminación del suelo.

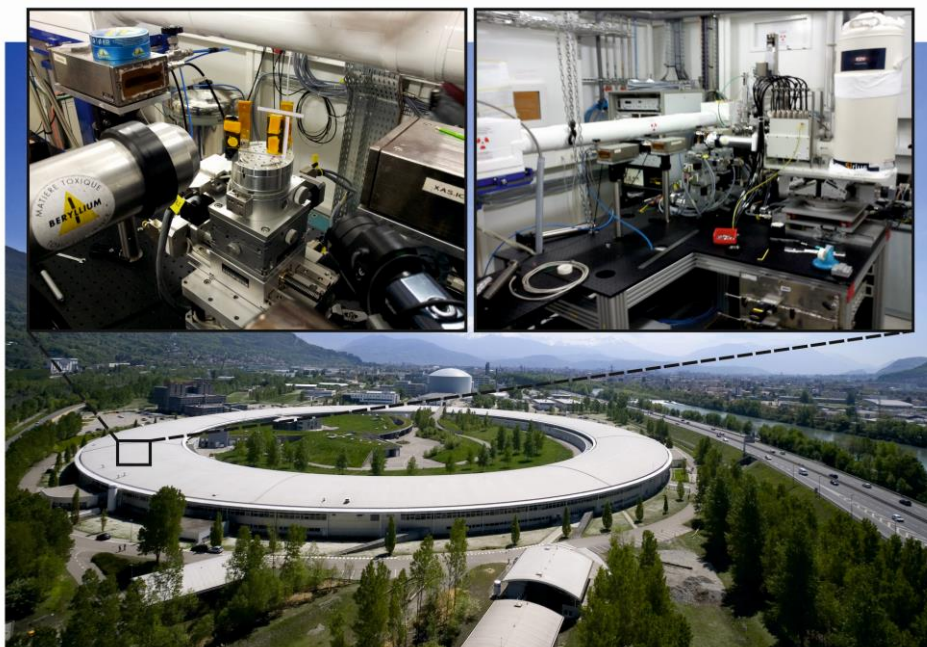


Figura I.2. Imagen del ESRF: Sincrotrón Europeo de Grenoble, Francia; y vista ampliada de la instrumentación empleada (derecha) y del sistema de colocación de muestra y de los detectores (izquierda).

La espectroscopía XAS ha sido empleada para el estudio de las formas químicas del As en fases sólidas y acuosas, incluyendo rocas, suelos, sedimentos, compuestos sintéticos, biota, etc. Esto se traduce en un gran número de trabajos publicados, sobretudo en la última década, referentes a estudios de sorción/desorción de As en minerales procedentes de drenajes ácidos mineros (AMD) [49, 55, 60-67]. Sin embargo, pocos son los trabajos que han empleado la espectroscopía XAS en la determinación de Tl hasta la fecha. Bidoglio y col. [68] fueron los primeros en emplear XAS para determinar la especiación de Cr y Tl adsorbido sobre óxidos de hierro y manganeso. Posteriormente, Scheckel y col. [69]

aplicaron la técnica micro-XANES para determinar la especiación y la distribución de Tl acumulada en una planta natural. Peacock y Moon [70], por su parte, aplicaron la espectroscopía micro-XAS focalizada en fases ferro-mangánicas enriquecidas con Tl para estudiar la especiación Tl(I)/Tl(III) del compuesto final y más recientemente, Voegelin y col. [71] fueron los primeros en emplear la espectroscopía XAS para determinar la especiación química del Tl presente en muestras de suelo contaminadas. En el anexo A2 se describen de manera más extensa los fundamentos y la instrumentación necesaria para generar la radiación sincrotrón, así como el tratamiento de los espectros obtenidos.

3.2. Fraccionamiento en flujo por campo de flujo

El fraccionamiento en flujo por campo de flujo (FFF) incluye a una familia de técnicas que permiten la separación de partículas en matrices complejas en función del diámetro hidrodinámico de las mismas [72, 73]. Estas técnicas permiten separar macromoléculas, coloides, nano y macropartículas en función de su masa molecular/tamaño en un intervalo entre 1 kDa hasta 100 μm . De manera simplificada, se trata de una técnica de elución similar a la cromatografía que presenta la ventaja de no emplear fase estacionaria alguna. La separación se produce como resultado de la aplicación de un campo (gravitacional, centrífugo, magnético, eléctrico, térmico o de flujo) perpendicular a dirección del flujo en el que tiene lugar la separación de los componentes de la mezcla en función de sus diferentes movilidades. Entre todas las técnicas de FFF destaca el fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico (AF4) por su versatilidad en términos de tipo de muestra, disolvente, pH y fuerza iónica [74] y por su capacidad de separación de coloides y macromoléculas en un rango de hasta quince órdenes de magnitud independientemente de la densidad [75]. En el AF4 la separación se consigue mediante la interacción de las partículas con un campo generado por un flujo externo aplicado perpendicularmente al flujo portador en el canal, el cual provoca una distribución de las partículas en el canal en función del tamaño. Debido al flujo laminar que existe dentro del canal de fraccionamiento, las partículas situadas en el centro del canal se moverán más rápido que las situadas cerca de la pared del canal. Una ventaja adicional del AF4 es que puede ser fácilmente acoplado a distintos detectores en línea, como la espectrometría de absorción molecular y la

espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo como fuente de ionización (ICP-MS) (Figura I.3).

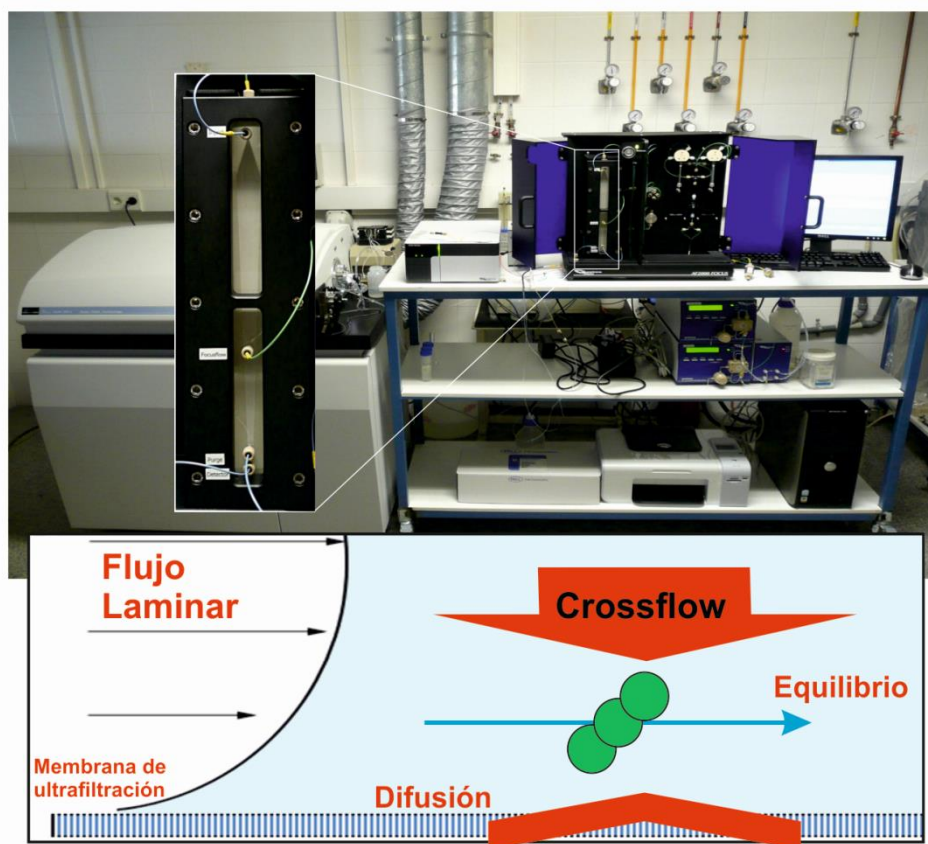


Figura I.3. Imagen del acoplamiento del AF4 con el ICP-MS, así como de las interacciones que tienen lugar en el canal de separación entre el flujo laminar y el flujo cruzado ("crossflow") aplicado.

Beckett [76] demostró por primera vez el potencial del acoplamiento AF4-ICP-MS para la caracterización de macromoléculas y partículas. Posteriormente, otros autores han empleado esta combinación instrumental para el estudio de coloides del suelo, ya sean estos de naturaleza orgánica o inorgánica, y su papel como vectores de elementos tóxicos [77-80]. De manera complementaria, las técnicas de FFF pueden ser especialmente útiles cuando se combinan con otras técnicas de microanálisis asociadas a la microscopía electrónica de transmisión

(TEM) para obtener información morfológica de los vectores y ahondar en los mecanismos de transporte de los contaminantes [25]. En la actualidad, el reto se mantiene no sólo en el desarrollo de estas técnicas por sí mismas y su aplicación al estudio de estos procesos en diversas condiciones naturales, sino su adecuación al estudio de fenómenos de sorción de los contaminantes en los coloides a escala molecular mediante técnicas de espectroscopía XAS. En el anexo A3 se incluye más información sobre los fundamentos del AF4, el acoplamiento con el ICP-MS y la instrumentación utilizada.

3.3. Detección de partículas individuales mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

La detección de partículas individuales mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (*“single particle inductively coupled plasma mass spectrometry”, SP-ICP-MS*) es una técnica de detección y cuantificación basada en la producción de paquetes aislados de iones gaseosos a partir de los átomos de un elemento presentes en cada partícula, que se miden como pulsos individuales en el detector de ICP-MS [81]. Esta técnica se basa fundamentalmente en el hecho de que las determinaciones se lleven a cabo sobre suspensiones a concentraciones de partículas suficientemente bajas a la vez que se trabaja con velocidades de adquisición de datos suficientemente altas. Bajo estas condiciones, la frecuencia de pulsos es proporcional a la concentración de partículas y la intensidad de los pulsos es proporcional al número de átomos de analito en la partícula. Esta metodología de trabajo permite: i) detectar la presencia de partículas, ii) determinar distribuciones de tamaño/masa de partículas incluso en mezclas, iii) determinar la concentración de partículas en número para cada distribución presente y iv) diferenciar entre formas disueltas y particuladas de un elemento, debido al distinto comportamiento entre dichas formas químicas [82].

Los principios básicos de esta técnica novedosa fueron establecidos por Degueldre y col. [83], quienes fueron los primeros en aplicar el SP-ICP-MS para la caracterización de coloides sintéticos [81]. Desde entonces, ha habido un notable desarrollo de la técnica para la caracterización de nanopartículas sintéticas de oro [84, 85] y plata [86-90]. Si bien algunos trabajos han aplicado el SP-ICP-MS a la

caracterización de coloides [91-93], no existen trabajos que empleen esta técnica en la caracterización de partículas coloidales naturales procedentes de muestras de suelo. Por lo tanto, se plantea la utilización del SP-ICP-MS para la caracterización de coloides minerales naturales.

II. Objetivos

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el papel de las partículas coloidales del suelo como vectores de transporte de elementos tóxicos en los procesos de contaminación del sistema suelo-agua. Con este fin, se propone un enfoque metodológico basado en la combinación de técnicas analíticas que permiten la caracterización y la especiación de los metal(oid)es asociados a coloides. Además de este objetivo principal, se definen los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización física, química y mineralógica de suelos y sedimentos procedentes de zonas contaminadas por elementos tóxicos en las inmediaciones de residuos mineros. Entre otros parámetros se incluye la determinación de las concentraciones totales de los metal(oid)es, así como el fraccionamiento de los mismos mediante extracciones químicas secuenciales.
- Estudio de la contaminación del suelo por la liberación y movilización de arsénico, cobre y plomo a lo largo de un cauce generado por escorrentía superficial en una zona de acumulación de residuos mineros ricos en arsénico.
- Extracción de la fracción coloidal de los suelos estudiados y su caracterización en tamaño mediante fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico acoplado a espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo.
- Estudio e identificación de fases portadoras de arsénico mediante la especiación de arsénico y hierro asociados a fracciones coloidales del suelo usando técnicas de espectroscopía absorción de rayos X basadas en radiación sincrotrón, concretamente las espectroscopías EXAFS y XANES.
- Detección de partículas coloidales de arsénico y su caracterización en tamaños mediante detección de partículas individuales – espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.
- Estudio de la liberación y movilización de arsénico coloidal por escorrentía superficial durante experimentos de simulación de lluvia.

-
- Estudio de la presencia de talio en suelos y en sedimentos de cauce de arroyo en zonas próximas a residuos mineros, así como su identificación en fases minerales y orgánicas mediante microscopía electrónica de barrido con detección catodoluminiscente.

OBJECTIVES

The main objective of this work is to study the role of soil natural colloidal particles as vectors of toxic elements in the contamination process of the soil-water system. To this end, a methodological approach based on the combination of analytical techniques which allows the size characterization and the speciation of toxic elements bound to colloidal vectors of soil is going to be developed. The following specific objectives are additionally defined:

- Physical-, chemical- and mineralogical characterization of soil and sediments affected by processing wastes. Among other parameters, the determination of the total metal(loid)s concentrations is included, as well as the elemental fractionation by sequential chemical extractions.
- Study of the soil contamination and the arsenic, copper and lead release and mobilization along runoff streams from arsenic-rich wastes.
- Extraction of the dispersible colloidal fraction of the studied soils and its characterization by flow field-flow fractionation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometer.
- Study and identification of arsenic-carriers and speciation of arsenic and iron bound to the dispersible colloidal fraction of soils by X-ray absorption spectroscopy based on synchrotron radiation, specifically by EXAFS and XANES.
- Detection of arsenic-colloidal particles and size-characterization of these colloids by single-particle inductively coupled mass spectrometry.
- Study of arsenic release and mobilization through surface runoff during simulated rain events.
- Study of thallium occurrence in soils and stream sediments nearby sulfide ore mining and smelting areas, as well as identification of thallium-bearing mineral and organic phases by scanning electron microscopy with cathodoluminescence detection.

III. Experimental

1. *LIBERACIÓN Y DISPERSIÓN DE ARSÉNICO EN SUELOS AFECTADOS POR RESIDUOS MINEROS*

Como resultado de las actividades industriales, tales como la minería, se producen cambios en la distribución de metal(oid)es en la corteza terrestre, llevando a que en ocasiones dichos elementos se acumulen, adquiriendo concentraciones por encima del nivel natural y a su posterior liberación y redistribución por lixiviación o escorrentía, contaminando suelos y recursos hídricos cercanos [94]. Actualmente, las explotaciones mineras se diseñan y gestionan para mitigar sus impactos medioambientales, aunque los depósitos minerales extraídos de antiguas explotaciones mineras a menudo permanecen abandonados en el mismo lugar donde fueron depositados antes de que cesara la actividad minera [95]. Los residuos con elevadas concentraciones de sulfuros son de especial interés debido a la formación de drenajes ácidos mineros (AMD), ya que pueden convertirse en puntos activos de contaminación de arsénico (As) y de otros metales.

La formación de scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como mineral secundario de As se ha considerado desde hace tiempo como un mecanismo importante de atenuación de As, tanto en ambientes naturales como antropogénicos, donde ha sido sintetizada como subproducto limitante de la liberación de As [96, 97]. Sin embargo, la estabilidad de este compuesto tras un periodo de tiempo prolongado es incierta [98, 99], sobre todo si el compuesto se encuentra sometido a condiciones meteorológicas naturales y a la erosión atmosférica [100].

Helmhart y col. [62] estudiaron en la zona de Guadalix de la Sierra el efecto de flujos preferenciales en la distribución espacial y la especiación química del As, el Cu y el Zn. Estos autores observaron que el As estaba siendo lixiviado en el subsuelo del cauce del arroyo natural que proviene de un punto de acumulación de residuos de mina, principalmente compuestos por scorodita. Asimismo, los autores describieron la acumulación de As asociado a ferrihidrita [$\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] en macroporos del subsuelo del cauce del arroyo. Elevadas concentraciones de metal(oid)es en los suelos del final del cauce natural indicarían una continua movilización de los mismos desde el residuo minero y su posible entrada dentro del sistema suelo-agua. Por este motivo, es importante dar continuidad a esta investigación para determinar si la lluvia influye en la liberación de metal(oid)es y

para estudiar los mecanismos por los cuales los metales se retienen en el suelo, lo que resultaría importante a la hora de minimizar riesgos para la salud humana [101, 102].

En este capítulo se pretende examinar la dispersión de As y otros elementos tóxicos en las proximidades de la mina “El Verdugal” de Guadalix de la Sierra. Con este fin, se realizarán estudios a lo largo del cauce del arroyo que recoge la escorrentía generada por la lluvia sobre el residuo minero. En este trabajo se llevará a cabo una caracterización de los suelos afectados por el residuo minero y se estudiará la especiación de As y Fe en muestras tomadas a distintas distancias del foco origen de la contaminación y a diferentes profundidades.

1.1. MATERIALES Y MÉTODOS

1.1.1. Descripción de la zona experimental, toma de muestras y análisis realizados

En las proximidades del municipio madrileño de Guadalix de la Sierra, concretamente en el cerro de San Pedro, se encuentra ubicada la antigua mina de procesamiento de wolframio ‘El Verdugal’. Se trata de una zona con vegetación mayoritaria de arbustos y matorrales situada en la parte superior de la sub-cuenca del río Guadalix que alimenta directamente el acuífero detrítico terciario de la Comunidad Autónoma de Madrid. Los residuos mineros, fundamentalmente compuestos por escorodita, presentan niveles de arsénico superiores a los 19 g kg⁻¹. Estos residuos han permanecido amontonados en la superficie de los suelos adyacentes a la planta de procesamiento para la extracción del wolframio durante la Segunda Guerra Mundial, donde todavía permanecen abandonados en la actualidad [62, 103]. En el anexo A1.1 se presenta una descripción más completa de la zona de estudio, así como de las características geológicas de los suelos recogidos.

En este capítulo se llevaron a cabo muestreos superficiales y en profundidad en cinco zonas situadas a lo largo del cauce del arroyo y nombradas consecutivamente desde la letra A hasta la letra E, tal y como se describe en la Figura III.1.1. Debido a la presencia de zonas pavimentadas subterráneas, tan sólo pudieron recogerse 30 cm de la zona D y 15 cm de la zona E. Todas las columnas se dividieron en tramos de 15 cm, se secaron al aire, se homogeneizaron y se

tamizaron a < 2 mm. Posteriormente, se determinaron las características físico-químicas de las muestras problema mediante los procedimientos de caracterización de suelos explicados en el anexo A5.1: Textura [104], pH y conductividad, carbono orgánico total [105] así como bases [106] y aluminio intercambiables [107].

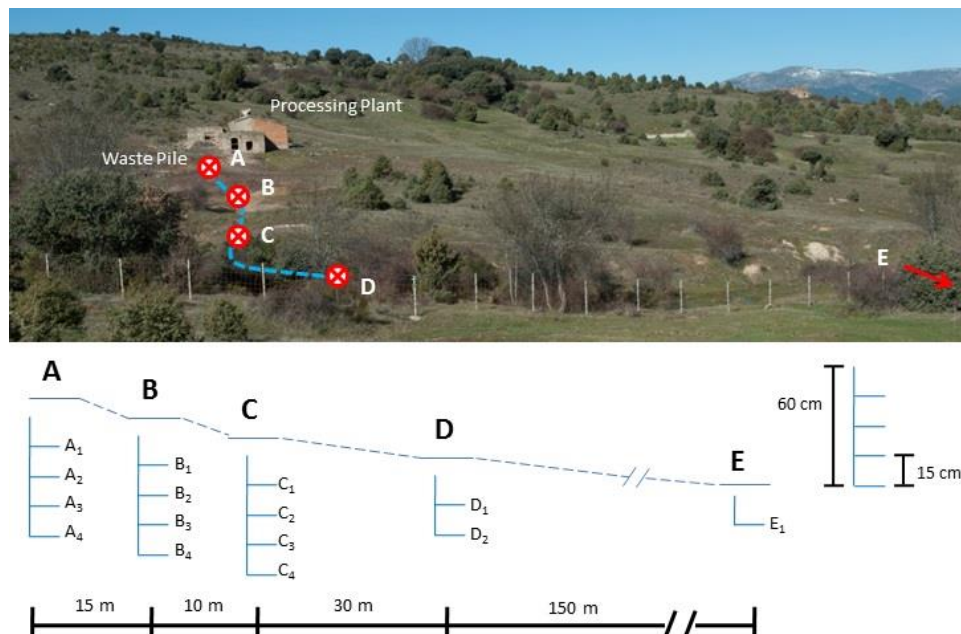


Figura III.1.1. Entorno de la mina 'El Verdugal' y posiciones relativas de las zonas de muestreo.

1.1.2. Microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y extracción química secuencial

Se observaron las muestras de suelo por microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS) y se determinó la composición mineral de la muestra total y de sus respectivas fracciones arcilla por difracción de rayos X (XRD). Las muestras de las distintas secciones del suelo se sometieron por duplicado a un procedimiento de extracción química secuencial (SEP), descrito por Root y col. [108] pero modificado del propuesto por Pickering [109] y por Keon y col. [110] (Tabla A5.1). Este procedimiento SEP es específico para determinar el fraccionamiento de As y Fe en la fase sólida de suelos y sedimentos. Todos los detalles de las técnicas y de la

metodología empleada se recogen en el anexo A5. Brevemente, unos 400 mg de cada muestra fueron secuencialmente tratados con 40 mL de cada una de las disoluciones extractantes de las cuatro primeras etapas del procedimiento de extracción secuencial SEP (no se aplicó la etapa V contemplada en el procedimiento original A5.3.1). Cada disolución obtenida en el SEP se analizó por ICP-OES tras digestión con agua regia asistida por microondas [111], al igual que las muestras iniciales de suelo, que también se sometieron al procedimiento de digestión indicado (anexo A5.2).

1.1.3. Espectroscopía de absorción de rayos X

Seis submuestras fueron seleccionadas (A_1 , A_4 , B_1 , B_3 , D_1 y E_1) y analizadas por espectroscopía XANES (anexo A2). Las muestras del suelo fueron molidas y colocadas en soportes de poliéter éter-cetona (PEEK). Dichas muestras se sellaron posteriormente con cinta especial de Kapton®, inerte a la radiación aplicada sobre las muestras. Tanto los espectros XANES para la absorción $K\alpha$ del As como para la $K\alpha$ del Fe (anexo A2.1.1) fueron medidos en fluorescencia a temperatura ambiente en la línea 25A (Spline) del 'European Synchrotron Radiation Facility' (ESRF) en Grenoble (Francia) (6 GeV, 100 mA, monocromador de Si(111)), empleando un detector de estado sólido Ge(Li) de 13 elementos. La energía del haz fue calibrada a 11875 eV del máximo de absorción-K del compuesto KH_2AsO_4 (*Sigma-Aldrich*) para las medidas de As, y a 7112 eV del primer punto de inflexión de una lámina de Fe(0). Los espectros de las muestras se adquirieron en modo fluorescencia dentro del rango XANES, comenzando en 11650 eV para el As y 6950 eV para el Fe.

El espectro final de cada muestra se obtuvo promediando espectros replicados (entre 10-22 medidas) y se analizó mediante combinación lineal de espectros (LCF) con el programa Athena (software Demeter [112]). La E_0 se fijó a 11875 eV para el As y a 7128.5 eV para el Fe. El ruido de fondo se extrajo empleando la rutina "Autobk" del Athena para el ajuste de la región EXAFS ($R_{bkg} = 0.8$ para el As y 0.9 para el Fe, " k -weight" = 3, "spline k -range" = 0.5 – 10.5 Å⁻¹). En el anexo A2 se muestran más detalles sobre el procedimiento de medida y la biblioteca de patrones de As y Fe empleada.

1.2. RESULTADOS

1.2.1. Zona experimental y características de los suelos

El residuo minero (columna A) se compone de escorodita y yeso como fases minerales principales, y se caracteriza por presentar una elevada conductividad eléctrica (EC) junto con unos valores bajos de pH y de TOC (Tabla III.1.1). Las columnas B y C recogidas en el cauce del arroyo natural presentan unas características muy similares entre sí, teniendo el cuarzo como la fase mineral principal así como la moscovita y la albita como fases secundarias importantes. Ambas muestras presentan valores de pH relativamente ácidos y textura limo-arenosa. Por otra parte, las columnas recogidas en las zonas de acumulación (D y E) presentan un pH más cercano a la neutralidad, mayores valores de TOC y texturas arenosas. La illita y la albita son las fases minerales dominantes en estas muestras (Tabla III.1.1).

Tabla III.1.1. Características físicas, químicas y mineralógicas de las muestras seleccionadas en cada una de las columnas del suelo recogidas

	A ₁	B ₁	B ₃	C ₁	C ₃	D ₁	E ₁
pH	3.3	4.6	4.2	4.3	4.3	6.1	6.4
EC ^a ($\mu S\ cm^{-1}$)	2330	88	139	94	89	110	105
<u>Intercambio catiónico ($cmol_c\ kg^{-1}$)</u>							
Ca ²⁺	78.8	0.69	1.34	0.68	0.61	3.19	1.56
Mg ²⁺	0.04	0.30	0.68	0.91	0.82	1.05	0.45
Na ⁺	0.04	0.72	0.93	1.03	0.87	0.22	0.10
K ⁺	0.04	0.21	0.12	0.18	0.16	0.18	0.06
Al ³⁺	0.08	0.88	3.43	1.47	1.46	0.21	0.81
ECEC ^b	79.0	2.81	6.50	4.27	3.92	4.84	2.99
<u>Carbono orgánico total (%)</u>							
TOC ^c	0.03	0.17	0.07	0.24	0.27	0.20	0.54
<u>Textura ^d (%)</u>							
Arena	53	71	32	30	30	70	88
Limo	-	16	38	44	46	18	4
Arcilla	47	12	30	26	24	12	8
<u>Composición mineralógica ^e</u>							
Fases principales	Esc. Yeso	Ilita Kaol. Cuarzo	Cuarzo Mosc. Albita	Cuarzo Mosc. Albita	Cuarzo Mosc. Albita	Ilita Mic. Kaol. Albita Cuarzo Mont.	Ilita Albita Mic. Cuarzo Kaol.
Fases secundarias	Hem.	Mosc.					

^a La conductividad eléctrica (EC) y el pH se midieron tras preparar disoluciones con agua ultrapura (relación 1:10 m/m) y agitar las muestras durante 24 horas

^b La capacidad efectiva de intercambio catiónico (ECEC) es la suma de las bases (Ca, Mg, Na, K) y del aluminio intercambiable

^c El carbono orgánico total (TOC) se determina por el método de digestión húmeda descrito por Walkley y Black [105]

^d La textura de las muestras de suelo se determina siguiendo el método de la pipeta descrito por Gee y Bauder [104]

^e Las fases principales son aquellas que tienen una importancia mayor del 15%, calculadas por difracción de rayos X (XRD). Abreviaturas en la tabla = Esc: Escorodita $[\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, Hem: Hematita $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, Kaol: Kaolinita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, Mosc: Moscovita $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$, Mic: Microclina $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]$, Mont: Montmorillonita $[(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})]$.

1.2.2. Determinación de la concentración de metal(oid)es

Se determinaron las concentraciones pseudototales de As, Fe, Cu y Pb de seis submuestras seleccionadas por ICP-OES (Tabla III.1.2). Los resultados indicaron concentraciones elevadas de As en toda la columna A y una relación molar As/Fe casi constante con la profundidad, lo cual pone de manifiesto la importancia de la escorodita en estas muestras. Las columnas B y C mostraron patrones similares en la distribución de elementos, siendo las muestras superficiales las más contaminadas por As debido a su mayor cercanía con el residuo minero. La relación molar As/Fe encontrada fue notablemente inferior a la descrita en la columna A. Finalmente, en las columnas D y E se refleja un aumento de la concentración del As debido a su naturaleza como de zonas de acumulación. Esta acumulación es incluso más pronunciada en la columna E con una relación As/Fe igual a 0.02.

1.2.3. Observación de fases minerales por microscopía electrónica de barrido

Las submuestras B₁, D₁ y E₁ fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), encontrando partículas de unos 50-100 µm de tamaño. Los análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) identificaron estas partículas como aluminosilicatos potásicos en los cuales se observaron recubrimientos de oxohidróxidos de Fe [113]. También se determinaron importantes concentraciones de As en todas las muestras, así como las relaciones molares As/Fe en cada una de ellas, ofreciendo unos valores de 0.14 para la muestra B₁, 0.43 para la muestra D₁ y 0.30 para la muestra E₁.

Tabla III.1.2. Concentraciones pseudototales de las columnas del suelo

Muestra	As	Fe	Cu	Pb	As/Fe ^a
	(mg kg ⁻¹)				
<i>A</i> ₁	1.57x10 ⁴	2.01x10 ⁴	1121	229.5	0.5
<i>A</i> ₂	1.73x10 ⁴	2.07x10 ⁴	1300	337.1	1.0
<i>A</i> ₃	1.67x10 ⁴	1.75x10 ⁴	1414	311.5	0.7
<i>A</i> ₄	1.51x10 ⁴	1.75x10 ⁴	1258	687.7	0.6
<i>Media ± SE</i> ^b	1.50x10 ⁴ ± 1032	1.70x10 ⁴ ± 1760	1274 ± 67	392 ± 113	0.7
<i>B</i> ₁	77.1	1.23x10 ⁴	90.1	20.6	0.005
<i>B</i> ₂	35.9	1.07x10 ⁴	81.2	22.0	0.003
<i>B</i> ₃	34.5	6548	50.5	19.0	0.004
<i>B</i> ₄	23.8	6457	55.5	14.9	0.003
<i>Media ± SE</i> ^b	34.8 ± 13.2	8980 ± 1636	69.3 ± 11.6	19.1 ± 1.7	0.004
<i>C</i> ₁	36.0	7170	112.5	16.1	0.004
<i>C</i> ₂	15.8	7996	149.5	16.5	0.001
<i>C</i> ₃	20.5	6697	139.6	15.0	0.002
<i>C</i> ₄	16.6	7588	210.3	15.7	0.002
<i>Media ± SE</i> ^b	22.2 ± 5.2	7363 ± 311	153 ± 23	15.8 ± 0.4	0.002
<i>D</i> ₁	47.2	7423	43.0	17.0	
	49.5	7652	53.0	20.6	
<i>Media</i> ^c	48.5	7538	48.0	18.8	0.005
<i>D</i> ₂	75.6	6512	18.0	12.0	
	88.1	6347	24.4	13.4	
<i>Media</i> ^c	81.9	6429	21.2	12.7	0.009
<i>E</i> ₁	342.4	1.46x10 ⁴	40.0	11.0	
	352.4	1.44x10 ⁴	37.4	14.2	
<i>Media</i> ^d	347.4	1.45x10 ⁴	38.7	12.6	0.02

^a Relación molar As/Fe^b La incertidumbre de cada variable se calculó entre las diferentes columnas (A, B, C) empleando la estimación de errores 'Jackknife' empleando el programa Stata 12.0. Con este propósito, cada una de las diferentes secciones de las columnas fueron consideradas como replicados con dos medidas duplicadas (por ejemplo, dos submuestras independientes para cada profundidad de cada columna)^c Se promediaron las medidas repetidas de cada una de las dos secciones

^a Se promediaron las medidas repetidas de la muestra E₁

1.2.4. Extracción química secuencial para determinar el fraccionamiento de As y Fe en la fase sólida

Las concentraciones de As y Fe medidas en cada etapa de extracción química se convirtieron a porcentajes relativos a las concentraciones pseudototales de las muestras problema (Tabla III.1.2). Los valores medios de estos porcentajes relativos de As y Fe junto con una estimación del error experimental se muestran en la Figura III.1.2. En las muestras de la columna A, el As se extrajo principalmente en la etapa IV (oxálico/oxalato) demostrando que el As se encuentra mayoritariamente asociado a scorodita u oxohidróxidos de Fe débilmente cristalinos en esta zona. La cantidad de As asociado con oxohidróxidos de Fe amorfos, carbonatos y sulfuros volátiles (etapa III, HCl) es solamente significativa para esta columna A, con una extracción media de As cercana al 16%. A lo largo del cauce del arroyo natural (columnas B y C), una gran parte del As se extrae en las dos primeras etapas de extracción, mostrando la existencia de As intercambiable y fuertemente adsorbido. Las columnas recogidas en las zonas de acumulación (D y E) difieren de las recogidas en la zona de transición. En la columna D, más del 55% del As es extraído en la etapa II (NaH₂PO₄) lo cual indica la existencia de complejos iónicos fuertemente asociados, mientras casi todo el As restante se asocia a oxohidróxidos de Fe débilmente cristalinos (etapa IV). Alternativamente, en la columna E casi la mitad del As total extraído se asocia a estos oxohidróxidos débilmente cristalinos. En estas dos zonas (D y E), casi un 50% del As pseudototal y más del 80% del Fe, se mantuvieron inalterados tras las 4 etapas aplicadas (Figura III.1.2).

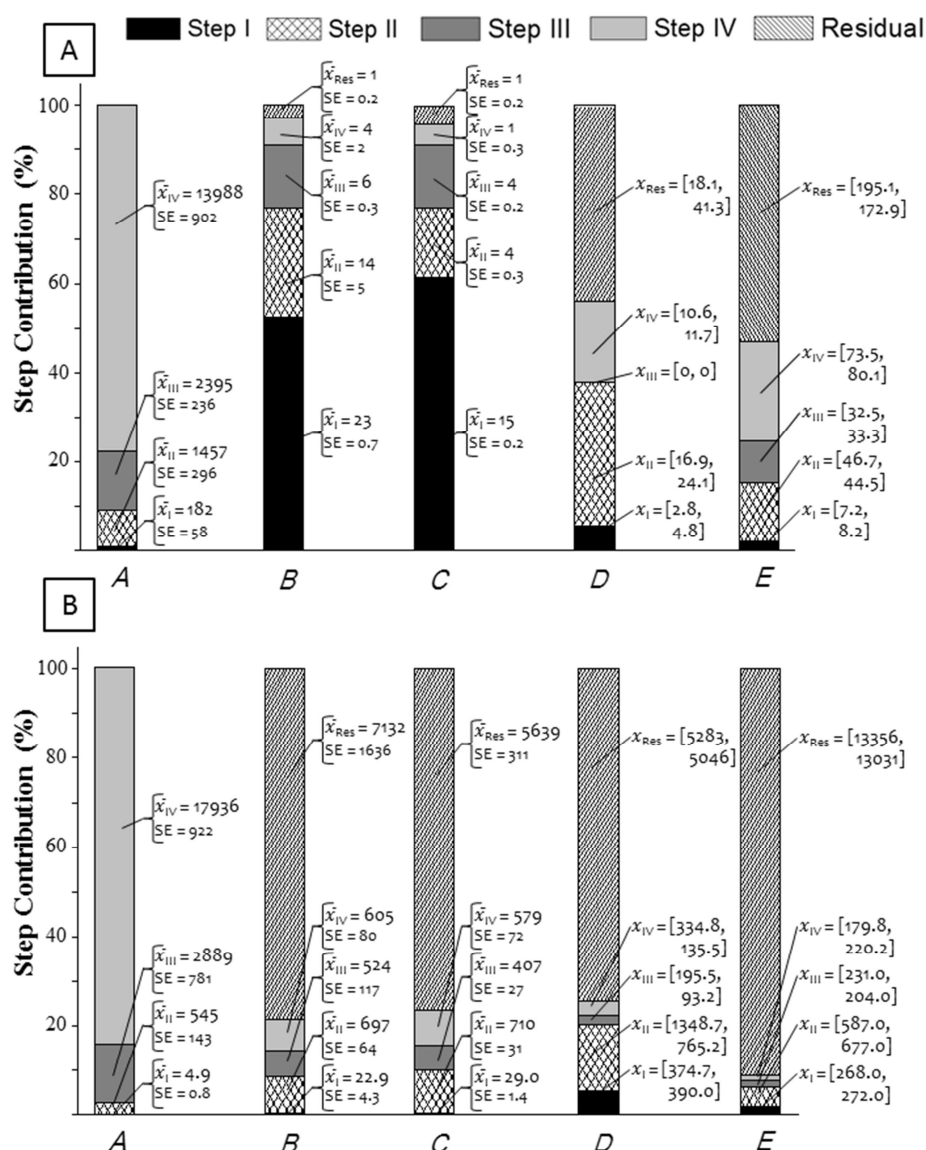


Figura III.1.2. Distribución del arsénico (A) y del hierro (B) determinada a través del procedimiento de extracciones secuenciales (SEP) descrito. Las columnas indican la distribución elemental basada en las concentraciones pseudototales medidas. Para las columnas de suelo A, B y C, se presentan los valores medios absolutos de concentración (\bar{x}) para cada etapa, junto con los correspondientes errores estándar 'Jackknife' (SE). En las muestras de la columna D, se presentan los valores medidos de dos muestras diferentes para cada profundidad (D_1 y D_2), mientras que para la columna E se muestran medidas duplicadas de la misma muestra superficial.

1.2.5. Especiación de As y Fe por espectroscopía de absorción de rayos X

Los resultados de la combinación lineal de espectros (LCF) para las 6 submuestras seleccionadas (A_1 , A_4 , B_1 , B_3 , D_1 y E_1) se presentan en la Tabla III.1.3 y en la Figura III.1.3. Dichos resultados confirman las condiciones óxicas de la zona, observándose sólo As(V) y Fe(III). Respecto a las fases minerales calculadas por LCF, destaca la presencia mayoritaria de escorodita en la columna A tanto en la muestra más superficial A_1 (81%) como en la muestra A_4 (71%). También se muestran importantes contribuciones de As(V) adsorbido sobre ferrihidrita en los XANES de As. En relación al Fe, se identifica la ferrihidrita como uno de los componentes mayoritarios de las muestras, acompañados por un 38-43% de esmectita (columna B) y por un 60-77% de illita (columnas E y D, respectivamente).

Tabla III.1.3. Combinación lineal de espectros para los espectros XANES de As y Fe

As XANES ^a												
Muestra	Esc ^b		As-FH ^c		Fe-As ^d		Seg ^e		Jar ^f		Total (%) ^g	χ^2 red. ^h
	%	eV	%	eV	%	eV	%	eV	%	eV		
<i>A</i> ₁	81	0.2									81 ⁱ	0.0013
<i>A</i> ₄	71	0.1	28	0.1							99	0.0011
<i>B</i> ₁			82	0.5	19	0.4					101	0.0015
<i>B</i> ₃			72	0.2	29	0.9					101	0.0016
<i>D</i> ₁			62	0.2			23	0.3			85 ⁱ	0.0004
<i>E</i> ₁			63	0.5					18	0.4	81 ⁱ	0.0005
Fe XANES ^j												
Muestra	Esc ^b		FH ^k		Esm ^l		Ili ^m		Total (%) ^g	χ^2 red. ^h		
	%	eV	%	eV	%	eV	%	eV				
<i>A</i> ₁	97	-0.9							97		0.0150	
<i>A</i> ₄	7	-0.1	69	-0.2					76 ⁱ		0.0056	
<i>B</i> ₁			63	-0.1	38	-0.3			101		0.0002	
<i>B</i> ₃			43	-0.7	59	-0.5			102		0.0002	
<i>D</i> ₁			22	0.5			77	-0.5	99		0.0001	
<i>E</i> ₁			41	-0.6			60	-0.1	101		0.0001	

^a El rango lineal para el LCF del XANES de As fue 11860-11915 eV. La contribución de cada estándar al ajuste final llevado a cabo por LCF se muestra en tanto por ciento(%). Las variaciones en el ajuste de los espectros XANES (ΔE) se obtuvieron con el programa Athena [112] y se muestran en electrón-voltios (eV)

^b Escorodita [$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]

^c Arsénico (V) adsorbido sobre ferrihidrita [$\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]

^d As(V) y Fe(III) co-precipitado, medido experimentalmente por P.A. O' Day (Tabla A2.1)

^e Segnitita [$\text{PbFe}_3\text{H}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$]

^f Jarosita [$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$]

^g Suma de todos los porcentajes calculados por LCF

^h La bondad del ajuste se evalúa con el estadístico χ^2 reducido [= (factor F) / (no. de puntos - no. de variables)]

ⁱ No se ajustó al 100% la suma de los componentes de los LCF

^j El rango lineal para el LCF del XANES de Fe fue 7105-7160 eV

^k Ferrihidrita [$\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]

^l Esmectita [$\text{Ca}_{0.17}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]

^m Illita [$[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]]$]

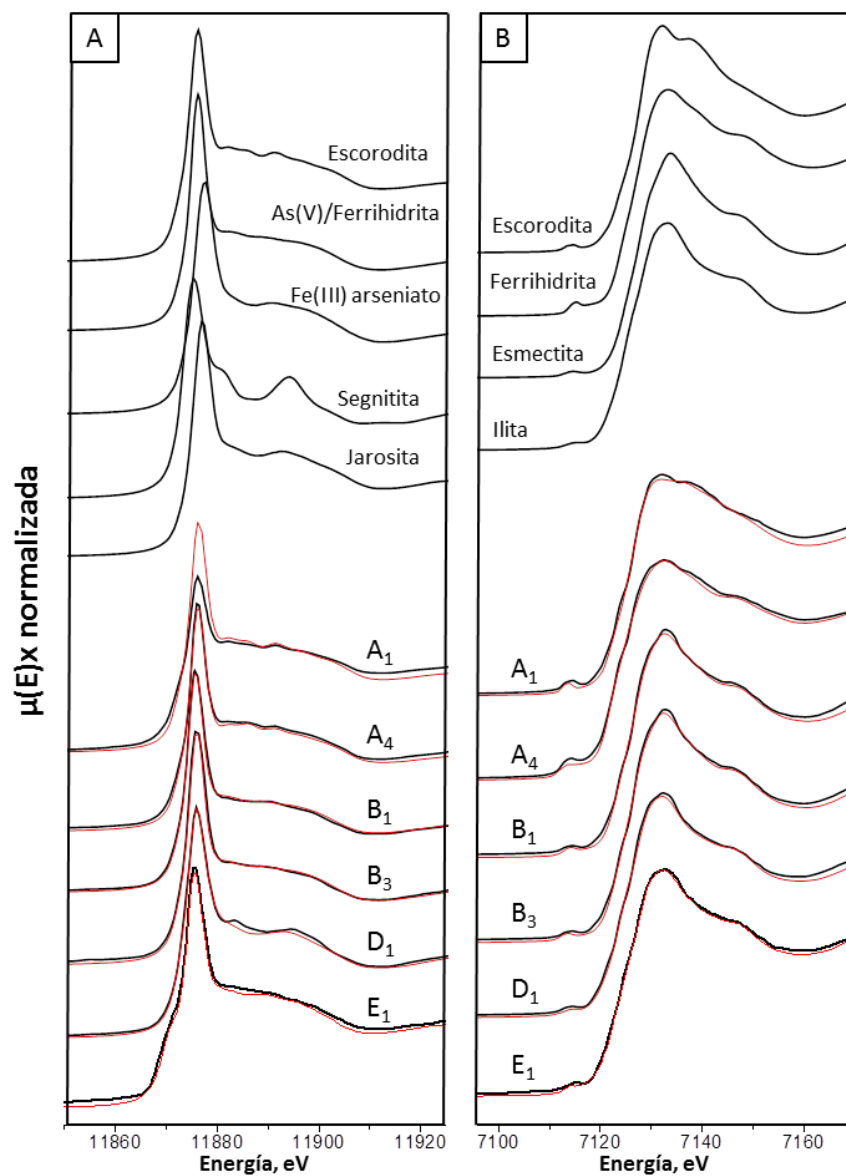


Figura III.1.3. Espectros XANES normalizados de arsénico (A) y hierro (B) (línea negra) junto con los correspondientes ajustes realizados por combinación lineal de espectros (LCF, línea roja).

1.3. DISCUSIÓN

1.3.1. Especiación de As en el residuo minero: lixiviación vertical

Los resultados confirman la presencia de scorodita y proporciones variables de As(V) adsorbido sobre oxohidróxidos de hierro en el residuo minero como principales fases de As. Ni las concentraciones pseudototales de As ni el procedimiento de extracción secuencial indican cambio alguno en las fases de As con la profundidad en la columna A. Sin embargo, la espectroscopía XANES indica un aumento progresivo de la proporción de ferrihidrita con la profundidad. La disolución incongruente de la scorodita provocaría la liberación de iones arseniato (AsO_4^{3-}), facilitando la adsorción de los mismos sobre oxohidróxidos de Fe(III) [114, 115]. De manera general, este proceso no produce una pérdida significativa de As a través del residuo minero, ya que las concentraciones pseudototales de As permanecen constantes con la profundidad. Tanto la baja solubilidad de la scorodita como la adsorción de As(V) sobre ferrihidrita pueden actuar como mecanismos efectivos de atenuación y retención de As [116]. La presencia de otros oxohidróxidos de hierro menos cristalinos puede incluso limitar la lixiviación de otros elementos tóxicos como el Cu o el Pb debido a la gran afinidad de estos últimos sobre los grupos hidroxilos superficiales de estos oxohidróxidos, provocando que solo se observe una pequeña variación en las concentraciones de los mismos con la profundidad.

1.3.2. Especiación de As en suelos colindantes: dispersión lateral

La difusión lateral del As, producida ocasionalmente por la escorrentía generada tras las precipitaciones en la zona, resulta evidente al analizar la información presentada anteriormente para las columnas B y C. El As liberado desde el residuo minero tras disolución de la scorodita o el que se asocia a la materia particulada transportada en suspensión con la escorrentía, contamina el cauce del arroyo y las capas inferiores del suelo, resultando en concentraciones de As superiores a los límites propuestos por la Comunidad de Madrid para suelos de uso no industrial (24 mg kg^{-1} , [117]).

Una fracción importante del As transportado por la escorrentía se retiene en la capa superior de la zona B (muestra B₁), que se corresponde con la capa hiporreica de la zona tal y como describieron Helmhart y col [62] con anterioridad

en esta misma zona. Otra fracción del As se infiltra entre la superficie del suelo a través de caminos de flujo preferencial, mientras que los flujos remanentes se transportan a través del cauce natural del arroyo. Los resultados espectroscópicos demuestran la importancia de la ferrihidrita como mineral adsorbente del As en sistemas naturales, confirmando la gran afinidad existente entre As(V) y los oxohidróxidos de Fe(III) [25, 28, 33, 118, 119]. Además, no se ha detectado scorodita en las columnas B y C, ni por análisis XANES ni por XRD. Esta ausencia indicaría que, o bien las gotas de lluvia no son capaces de liberar partículas de scorodita de la masa del residuo, o bien que esta scorodita se disuelve rápidamente en la escorrentía antes de alcanzar la zona B.

Tanto las concentraciones como la especiación del As cambia cuando se alcanzan las zonas de acumulación: un estancamiento abandonado que recoge directamente la escorrentía (zona D) y el suelo poco profundo de una pequeña finca situada a 150 metros del estancamiento anterior (zona E). Durante la época de lluvias, la zona de estancamiento inicial se satura y el exceso de agua es conducido hacia la finca. En estas condiciones de tránsito las partículas más pesadas pueden acumularse en el fondo del estancamiento, mientras el As disuelto y las partículas en suspensión pueden ser descargados en un canal rumbo a la finca. Bajo estas condiciones, se produce un cambio en la especiación del As en fase sólida, que incluye ahora una mayor proporción de As más fuertemente adsorbido sobre filosilicatos (esmectita) y oxohidróxidos de Fe (ferrihidrita) (etapa II, SEP).

El XANES de As de la zona D muestra la presencia mayoritaria de As adsorbido sobre ferrihidrita (62%) en combinación con un 23% de segnitita $[\text{Pb}(\text{Fe}^{3+})_3\text{H}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6]$, un mineral del grupo de la beudantita $[\text{Pb}(\text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$, que puede solidificar en combinación con los minerales de tipo jarosita $[\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ conforme se seca el estancamiento, cuando la acidez del suelo disminuye. En estas condiciones los sulfatos del suelo se combinan con los arseniatos y con el Fe y el Pb de la zona, formando este tipo de compuestos [120]. Estos resultados destacan el papel del Fe en la adsorción de As y de Pb por minerales bien cristalizados del grupo de la jarosita [121]. La estabilidad y la baja solubilidad de este tipo de compuestos pueden explicar el incremento en la fracción de As extraída al aplicar la etapa IV, así como la mayor proporción de As no extraído en el conjunto de la SEP.

En la finca (columna E) donde se recoge el exceso de agua del primer estancamiento en la zona D, hay un enriquecimiento en las concentraciones pseudototales de As y Fe comparado con esta zona previa D. Los resultados de la SEP sugieren un cambio en la especiación del As, con una extracción del 30% de As en las dos primeras etapas frente al 70% de As que estas mismas etapas son capaces de extraer en la columna D. Se produce, por lo tanto, un aumento significativo del As asociado a oxohidróxidos de Fe amorfos y débilmente cristalinos. Sin embargo, ni la espectroscopía XANES ni los espectros de XRD proporcionan diferencias significativas en la naturaleza de las fases adsorbentes de As entre la zona D y la zona E, siendo la ferrihidrita y los complejos del grupo de la jarosita los más habituales en ambos casos. Estos resultados están de acuerdo con la mayor capacidad de los oxohidróxidos de Fe(III) para retener As(V) en comparación con los minerales de arcilla [118]. En el caso de los XANES de Fe, la menor fracción de la ferrihidrita en la zona D puede atribuirse a su tamaño coloidal [122], el cual permitiría al mineral re-suspenderse más fácilmente en agua y ser descargado desde la zona de sedimentación primaria hasta la zona de sedimentación secundaria (zona E). Además los ajustes de los XANES de Fe de ambas zonas encajan bien con el espectro de illita, aunque el entorno molecular del octaedro FeO_6 en filosilicatos 2:1 es similar al de los oxohidróxidos de Fe [108].

1.4. CONCLUSIONES

El residuo minero rico en escorodita, abandonado en la superficie del suelo desde la Segunda Guerra Mundial, ha quedado señalado como un punto activo de contaminación de arsénico sobre los suelos colindantes. Este residuo minero, sujeto a la erosión y a los fenómenos meteorológicos locales, produce una liberación continua de elementos contaminantes al suelo.

La fuerte asociación del As(V) con los oxohidróxidos de Fe(III) subraya la importancia de estas fases minerales como compuestos de atrapamiento de As en ambientes naturales. Sin embargo, en sistemas dinámicos y estacionalmente variables, otras estructuras adsorbentes como los minerales tipo jarosita juegan un papel importante en la atenuación del As y los metales acompañantes liberados al medio ambiente.

Ni la baja solubilidad de la scorodita ni otros fenómenos de atenuación natural del As como son la sorción de As sobre oxohidróxidos de Fe(III), deben considerarse como fases secundarias deseadas para la remediación de arsénico debido a que no limitan la liberación de As y otros metales cuando están sujetos a los fenómenos meteorológicos y a la erosión.

2. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN COLOIDAL MEDIANTE FRACCIONAMIENTO EN FLUJO POR CAMPO DE FLUJO ASIMÉTRICO Y ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X PARA EL ESTUDIO DE LA LIBERACIÓN Y MOVILIZACIÓN DE ARSÉNICO COLOIDAL EN SUELOS CONTAMINADOS

La movilización de coloides y su transporte en el suelo depende en gran medida de las condiciones físico-químicas de partida (materia orgánica, minerales de arcilla, pH, fuerza iónica, etc.), así como de las condiciones hidrodinámicas reinantes (velocidad de flujo y saturación del suelo) [123, 124]. Una vez que estos coloides se han movilizado, su transporte está controlado por su tamaño y su estabilidad en fase acuosa. La presencia de iones divalentes y el incremento de la fuerza iónica de la fase acuosa o de la escorrentía generada, pueden provocar la agregación de los coloides [125], mientras que otros procesos como la adsorción superficial de materia orgánica incrementan la estabilidad coloidal [8]. Estos coloides pueden asociarse fuertemente a metales y otros elementos potencialmente contaminantes de suelos y acuíferos. En suelos y sedimentos alterados por la industria minera, la movilidad de arsénico y otros metales se ve afectada por la liberación y el transporte de estos coloides.

La caracterización de coloides naturales requiere del empleo de técnicas de fraccionamiento que minimicen la perturbación de los mismos. Una opción es el fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico (AF4), en la cual los coloides se separan según su difusión frente a un campo de flujo aplicado perpendicular al flujo de introducción de la muestra [126, 127]. El AF4 permite, además, el acoplamiento con el detector de plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas (ICP-MS) para determinar al mismo tiempo la composición elemental de los coloides y su distribución por tamaños [127-129]. Sin embargo, el análisis elemental por sí mismo no proporciona información sobre la especiación química de la asociación metal(oide)-coloide, fundamental a la hora de determinar la biodisponibilidad y la toxicidad de dichos complejos.

La espectroscopía de absorción de rayos X basada en radiación sincrotrón (XAS) se ha empleado en la caracterización de coloides naturales y en su asociación con el arsénico procedente de residuos mineros. Slowey y col. [65] describieron el

transporte de As(V) asociado a ferrihidrita y jarosita coloidales en columnas empaquetadas. Zanker y col [130] demostraron que los residuos mineros contenían arsénico asociado a partículas nanométricas de naturaleza similar a la jarosita. De manera adicional, estudios llevados a cabo con AF4-ICP-MS han detectado la asociación arsénico-colloide en suelos afectados por explotaciones mineras [131], mientras que la unión de extracciones secuenciales selectivas con detección ICP-MS y por microscopía electrónica de transmisión (TEM) [132] también ha demostrado la presencia de estas fases en sedimentos y suelos.

Entender la relación entre la composición de los coloides naturales, y las propiedades de suelos y sedimentos, al igual que la asociación coloide-metal(oide), resulta crucial para comprender e intentar solucionar los procesos de transporte de contaminantes [2, 9, 41, 133-135].

En este capítulo se optimizará el AF4-ICP-MS para la caracterización de la fracción coloidal dispersable de los suelos (DCF, ≤ 1000 nm), con el objeto de determinar la distribución de elementos tóxicos por tamaños de los coloides a los que se asocian. Adicionalmente, se estudiará la especiación de arsénico y hierro en la fracción coloidal (CF, 1000-10 nm) de las muestras por espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS).

2.1. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.1. Fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico

Las características del canal de separación, así como los detectores empleados se presentan en el anexo A3. El sistema de fraccionamiento se acopla en línea a un detector UV-Vis y al espectrómetro de masas (ICP-MS), permitiendo la obtención de dos señales distintas, la primera debida fundamentalmente a la dispersión de la radiación producida por las partículas coloidales y la segunda correspondiente a los metal(oid)es unidos a las mismas (apartados A3.2.2 y A3.2.3 del anexo A3). El espesor real del canal de AF4 puede diferir del valor nominal del separador según las condiciones de medida y la naturaleza del portador. Inicialmente se empleó un separador con una anchura nominal de 300 μm , pero se determinó el espesor del canal de manera experimental inyectando 20 μL de una disolución de NaN_3 al 0.01% (p/v) [136]. La elución del analito se llevó a cabo aplicando un flujo laminar de 0.8 mL min^{-1} y un flujo cruzado de 0.03 mL min^{-1} .

Gracias al empleo de este flujo cruzado relativamente bajo, y debido a que el NaN_3 no se retiene en el canal, se calculó un espesor experimental de $324 \pm 8 \mu\text{m}$ para la membrana de celulosa regenerada (RC) y de $312 \pm 9 \mu\text{m}$ para la membrana de poliéter sulfona (PES), ambas de 1 kDa de tamaño de poro nominal.

2.1.1.1. Inversión estérica y calibración en tamaños

Según la teoría del FFF, en modo normal es posible establecer una relación entre el parámetro de retención del analito (λ) y su coeficiente de difusión (D), el cual se relaciona con el diámetro hidrodinámico (d) empleando la ecuación de Stokes-Einstein [137]. En modo estérico, por el contrario, la relación entre los parámetros físico-químicos medidos con el parámetro de retención (R) resulta más compleja y depende de varios factores [138] (anexo A3.1.1).

Otra manera de llevar a cabo la calibración en tamaños es la obtención de una relación experimental entre el parámetro de retención y el tamaño real, empleando varios patrones de tamaño conocidos [139-141]. En este trabajo se optó por esta última estrategia, utilizando para este fin estándares de óxido de silicio (SiO_2) para obtener la distribución de tamaños de los coloides asociados a metal(oid)es, bajo la premisa de que presentan una naturaleza similar a las muestras coloidales de partida.

El punto de inversión estérico para los estándares de SiO_2 se calculó con las condiciones experimentales más empleadas a lo largo del trabajo, que fueron: dodecilsulfato de sodio (SDS, surfactante) al 0.01% (v/v) ajustado a pH 4.5 como portador y membrana PES de 1 kDa (Figura III.2.1). La recta en modo normal se obtuvo tras la determinación de los estándares de SiO_2 de 0.02, 0.15, 0.5 y $1 \mu\text{m}$, mientras la recta en modo estérico se calculó empleando los estándares de SiO_2 de 1, 2, 4 y $5 \mu\text{m}$:

modo normal: $\log R = -2.086 - 0.762 \times \log d$, $r = 0.997$ **Ec. III.2.1**

modo estérico: $\log R = -2.113 + 0.625 \times \log d$, $r = 0.993$ **Ec. III.2.2**

donde d es el diámetro de partícula (μm) y R es el cociente entre el tiempo muerto (t_0) y el tiempo de retención de una partícula concreta (t_r).

Las ecuaciones anteriores arrojaron un punto de inversión estérico de $1.05 \mu\text{m}$, por lo que toda la fracción coloidal dispersable $\leq 1000 \text{ nm}$ eluirá en modo normal. Al inicio de cada experimento, así como para cada nueva condición

evaluada, se realizó la calibración del canal en modo normal empleando los patrones de SiO₂ de 20, 150, 500 y 1000 nm de tamaño.

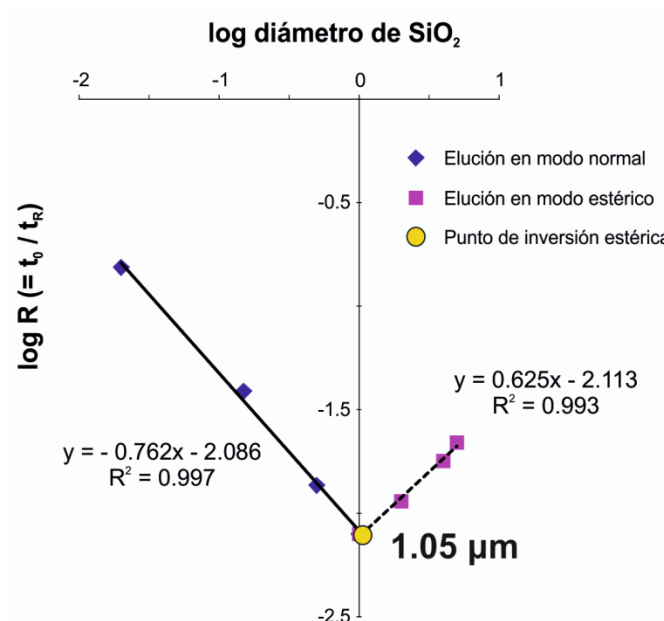


Figura III.2.1. Rectas de calibrado en elución normal (línea sólida) y estérica (línea discontinua) para los estándares de SiO₂, y su correspondiente punto de inversión estérico.

2.1.1.2. Recuperación del canal

Uno de los parámetros más importantes para evaluar la fiabilidad de la técnica es la recuperación obtenida [142]. Las recuperaciones en el fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico pueden estar influidas por diversos parámetros como el tamaño de poro de la membrana (que puede ocasionar pérdidas a través de la pared de acumulación), la naturaleza de la membrana (que puede provocar adsorciones irreversibles de los coloides sobre las membranas), la composición del portador (que puede incrementar los procesos de adsorción sobre la membrana) o la cantidad de analito que no se focaliza de manera adecuada (que puede distorsionar la recuperación obtenida mediante el aumento del volumen muerto). Por lo tanto, para poder determinar las partículas coloidales de manera adecuada es necesario minimizar las interacciones coloide/membrana y asegurar una correcta focalización de la fracción coloidal.

El cálculo de las recuperaciones se llevó a cabo mediante la realización de tres inyecciones de muestra a través del canal sin aplicar flujo cruzado. La relación entre el área obtenida de esta forma (S_0), con el área obtenida tras el programa habitual de separación (S) permite obtener la recuperación de la muestra, según la ecuación III.2.3:

$$R (\%) = \frac{S}{S_0} \cdot 100 \quad \text{Ec. III.2.3}$$

2.1.2. Aplicación de los métodos de fraccionamiento en flujo sobre coloides aislados de muestras de suelo contaminadas

2.1.2.1. Muestreo y descripción de la zona experimental

Las muestras de suelo fueron recogidas en las proximidades de la mina 'El Verdugal' situada en Guadalix de la Sierra (Madrid). Las características de esta zona de estudio y los puntos de muestreo seleccionados se describen en profundidad en el anexo A1.1. Además de las zonas de muestreo indicadas en dicho anexo, se añaden dos muestras adicionales: una en el cauce del arroyo (denominada RB2) recogida 17 metros después del WP y unos 9 metros antes del RB, y otra en el mismo punto de muestreo del RB, pero a la profundidad de 10-20 cm, denominada "sub-suelo" (SS) (Figura III.2.2).

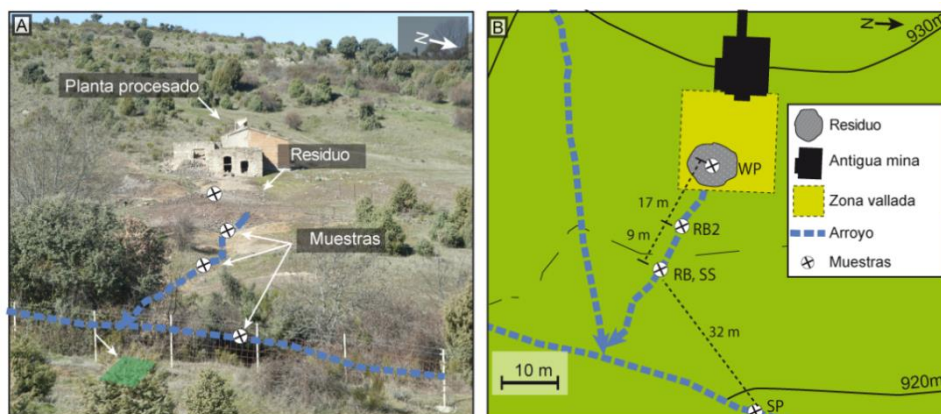


Figura III.2.2. Localización de la zona de estudio: (A) Vista de la antigua mina de extracción de wolframio con el residuo minero (WP) en la parte superior, (B) Esquema de los puntos de muestreo (WP, RB2, RB, SS, SP).

Todas las muestras recogidas descritas en la Figura III.2.2 se secaron al aire, se homogeneizaron y se tamizaron a < 2 mm. Al mismo tiempo, se determinaron las características físico-químicas de las muestras problema mediante los procedimientos de caracterización descritos en el anexo A5.1, que ya fueron aplicados en el capítulo 1. Los resultados de esta caracterización previa de las muestras recogidas se presentan en la Tabla III.2.1.

Tabla III.2.1. *Propiedades físicas y químicas de las muestras de suelo (valores medios \pm desviación estándar, $n=3$)*

	WP	RB2	RB	SS	SP
Prof. ^a (cm)	0-5	0-5	0-10	10-10	0-5
pH	3.3	3.9	4.3	4.5	6.2
EC ($\mu S\ cm^{-1}$)	2330	121.5	55.2	58.8	40.7
TOC ^b (%)	-	0.17	0.24	-	0.32
<u>Intercambio catiónico ($cmol_c\ kg^{-1}$)</u>					
Ca ²⁺	78.8	0.34	0.69	1.38	3.19
Mg ²⁺	0.04	0.12	0.30	0.84	1.05
Na ⁺	0.04	0.21	0.72	0.07	0.22
K ⁺	0.04	0.86	0.21	0.33	0.18
Al ³⁺	0.08	0.23	0.88	1.22	0.21
ECEC ^c	79.0	1.76	2.81	3.9	4.84
<u>Concentración total ($mol\ kg^{-1}$)</u>					
As	1.8	0.032	1.4×10^{-3}	1.3×10^{-3}	2.3×10^{-3}
Fe	3.5	0.65	0.48	0.48	0.37
S	1.3	0.017	6.1×10^{-3}	3.4×10^{-3}	4.7×10^{-3}
Ca	1.1	0.015	0.035	0.035	0.035
Cu	0.021	3.2×10^{-3}	9.9×10^{-3}	9.3×10^{-3}	8.0×10^{-4}
Pb	3.7×10^{-3}	1.7×10^{-4}	1.1×10^{-4}	9.6×10^{-5}	1.3×10^{-4}
Zn	2.4×10^{-3}	1.5×10^{-3}	2.1×10^{-3}	2.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}
<u>Composición mineralógica ^d</u>					
Fases principales	Escorodita	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
	Yeso	Feldespatos	Feldespatos	Feldespatos	Feldespatos
		Albita	Albita	Albita	Albita
		Moscovita	Moscovita	Moscovita	
Fases secundarias	Hematita	Hematita	Hematita	Hematita	Moscovita

^a Profundidad a la que fueron recogidas las muestras (en centímetros)

^b Carbono orgánico total, medido por el método de Walkley y col. [105]

^c Capacidad efectiva de intercambio catiónico, definida como la suma de las bases K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} y del Al^{3+} intercambiable

^d Las fases principales son aquellas que tienen una importancia mayor del 15%, calculadas por difracción de rayos X (XRD)

2.1.2.2. Aislamiento de la fracción coloidal dispersable de los suelos

Se define la fracción coloidal dispersable (*"Dispersible colloidal fraction"*, DCF) como la máxima cantidad de coloides (en $mg\ kg^{-1}$ de muestra) que pueden liberarse del suelo en unas condiciones de lixiviación fijas. Para ello se lixivia la muestra de suelo con una relación suelo/agua ultrapura igual a 1:10 (m/m), manteniéndola en agitación rotatoria (REAX 2, *Heidolph*) durante 24 horas (28.2 ± 2 rpm) a temperatura ambiente.

El aislamiento de la $DCF \leq 1000\ nm$ se lleva a cabo mediante centrifugación del lixiviado (Heraeus Multifuge X1, *Thermo Scientific*). El tiempo de centrifugado se calcula siguiendo las ecuaciones descritas por Gimbert y col. [143]:

$$\omega = \frac{2\pi}{60} \text{ rpm} \quad \text{Ec. III.2.4}$$

$$t = \frac{18\eta \ln(R/S)}{\omega^2 d^2 \Delta\rho} \quad \text{Ec. III.2.5}$$

donde ω es la velocidad angular de la centrífuga ($rad\ s^{-1}$), t es el tiempo de centrifugado (s), d es el diámetro de partícula (cm), $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre las partículas y el medio ($g\ cm^{-3}$), R es la distancia (cm) desde el eje del rotor de la centrífuga hasta el nivel donde el sobrenadante se decanta en el tubo de ensayo, y S es la distancia (cm) desde el eje del rotor hasta la superficie de la suspensión lixiviada.

Bajo estas condiciones experimentales, la fracción coloidal dispersable de los suelos se aisló tras la aplicación de 11 minutos de centrifugación con una velocidad de 800 rpm.

Adicionalmente, se aislaron otras dos fracciones en cada una de las muestras. La fracción disuelta (*"Dissolved Fraction"*, DF) con tamaños menores de 10 nm se obtuvo mediante ultrafiltración de la DCF a través de membranas con tamaños de poro de 100 kDa ($\approx 10\ nm$). De esta forma, la fracción coloidal pura (*"Colloidal Fraction"*, CF) se queda retenida sobre dichas membranas. Esta CF presenta un rango de tamaños 1000-10 nm. El procedimiento experimental seguido se muestra en la Figura III.2.3.

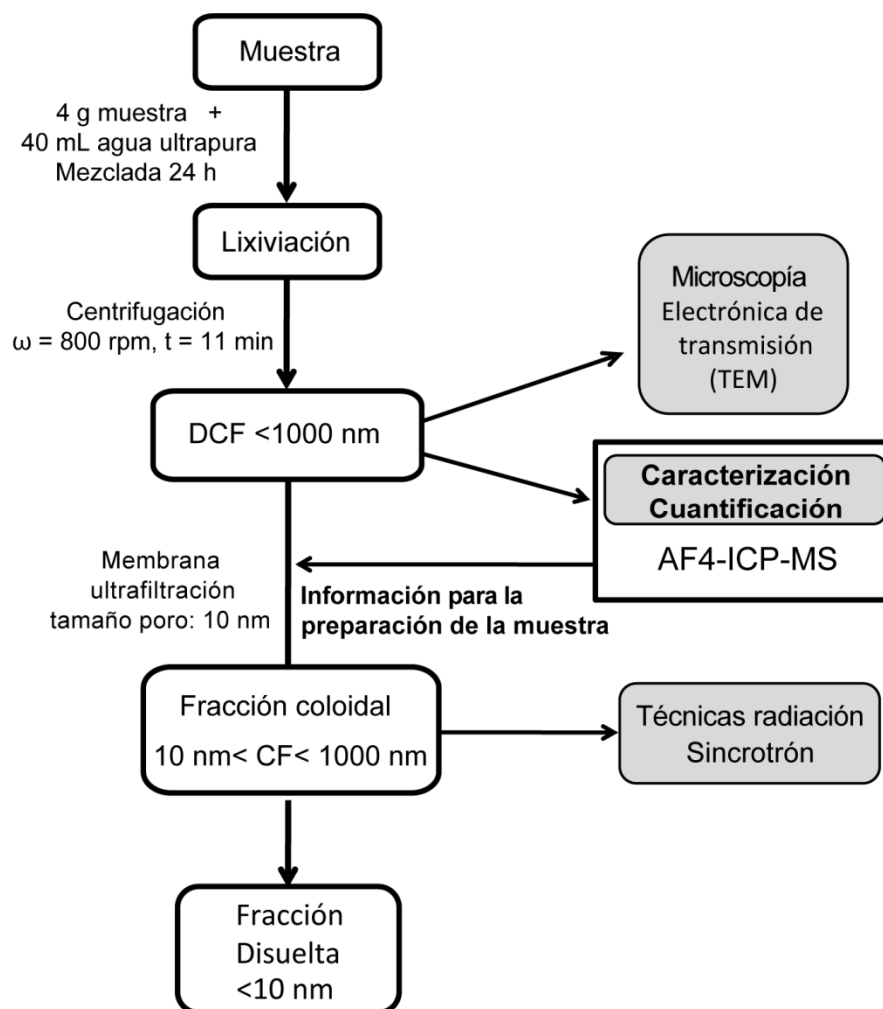


Figura III.2.3. Procedimiento seguido para el fraccionamiento y la caracterización de la fracción coloidal dispersable (DCF), de la fracción coloidal (CF) y de la fracción disuelta (DF), extraídas de las muestras de suelo.

2.1.2.3. Cuantificación de la masa de coloides

La cuantificación de los coloides presentes en la DCF se llevó a cabo mediante el procedimiento descrito por Plathe y col. [144], con algunas modificaciones. Se colocan 10 mL de la DCF en tubos de ensayo de vidrio previamente tarados, junto con 6 mg de NaCl (calidad “suprapure”, MERCK CHEMICALS). La mezcla se agita durante 30 minutos y posteriormente se centrifuga a una velocidad de 4000 rpm durante 15 minutos. Los sobrenadantes se descartan

y la masa coloidal, coagulada por el efecto del NaCl, se seca en la estufa a 60 °C durante 24 horas y se pesa cuantitativamente con balanza de precisión (± 0.001 mg).

2.1.3. Concentraciones elementales y carbono total

Las concentraciones elementales de la DCF de cada muestra de suelo fueron analizadas por ICP-OES tras digestión ácida ($\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HCl}$) por microondas, tal y como se describe en el anexo A5.2. Las fracciones disueltas (DF) se midieron por ICP-MS sin necesidad de digestión previa.

La concentración total de carbono de las DCF fueron determinadas por combustión empleando un analizador elemental 2400 Series II CHNS/O (*PERKIN-ELMER*).

2.1.4. Microscopía electrónica de transmisión

Las alícuotas de las DCF de las distintas muestras se midieron con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEM-2100 (*JEOL Ltd.*), con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado. Ver anexo A4.3 para más detalles.

2.1.5. Fluorescencia microfocalizada de rayos X

Se llevó a cabo un mapeo químico de la DCF lixiviada de la muestra SP mediante fluorescencia microfocalizada de rayos X (μXRF) en el sincrotrón SSRL (Stanford, CA, USA). La medida se llevó a cabo en la línea 2-3 a temperatura ambiente, empleando un monocromador de doble cristal - Si(220), así como un detector de Si de un solo elemento. Se depositó la DCF sobre cinta adhesiva y se dejó secar al aire como paso previo a las determinaciones. La energía de rayos X se estableció a 12500 eV y se registraron mapas de fluorescencia en modo continuo para As, Ca, Fe, Cu y Zn. Las cuentas registradas para cada elemento fueron normalizadas respecto a la intensidad del haz de luz incidente (I_0). Los mapas fueron analizados empleando el software de microanálisis Toolit [145].

2.1.6. Espectroscopía de absorción de rayos X de As y Fe

Las fracciones coloidales de las muestras (CF, 1000-10 nm) se midieron por espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) sobre la transición electrónica K tanto del As como del Fe (anexo A2.1.1). Entre 2 y 4 membranas de ultrafiltración con los coloides depositados sobre ellas fueron apiladas y sujetas sobre portas de poliéter éter-cetona (PEEK) empleando para ello cinta de Kapton®. Los espectros EXAFS fueron medidos en la línea 25A (Spline) del sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia) a temperatura ambiente, empleando un detector de Ge(Li) de estado sólido de 13 elementos (6 GeV, 100 mA, monocromador Si(111)). La energía del haz fue calibrada a 11875 eV del máximo de absorción-K del compuesto KH_2AsO_4 (*Sigma-Aldrich*) para las medidas de As, y a 7112 eV del primer punto de inflexión de una lámina de Fe(0). Los espectros de las muestras se adquirieron en modo fluorescencia, comenzando en 11650 eV para el As y 6950 eV para el Fe. El rango de adquisición antes del máximo se fijó en 5 eV, mientras que este rango disminuyó para la zona del máximo de pico (0.5 eV). El espectro EXAFS se registró hasta los 11.5 \AA^{-1} para el As y hasta los 10.5 \AA^{-1} para el Fe en la zona k del espectro, con medidas constantes cada 0.05 \AA^{-1} durante todo el EXAFS.

El espectro final de cada muestra se obtuvo promediando espectros replicados (entre 10-12 medidas) y se analizó mediante combinación lineal de espectros (LCF) con el programa Athena (software Demeter [112]). La E_0 se fijó a 11875 eV para el As y a 7128.5 eV para el Fe. El ruido de fondo se extrajo empleando la rutina "Autobk" del Athena para el ajuste de la región EXAFS ($R_{\text{bkg}} = 0.8$ para el As y 0.9 para el Fe, " k -weight" = 3, "spline k -range" = $0.5 - 10.5 \text{ \AA}^{-1}$). Se sintetizó un estándar de As(V) adsorbido sobre ferrihidrita (de tipo "2-Line") coloidal: As(V)_Fh_col, mezclando óxido de hierro (Fe_2O_3) con una disolución 500 mg L^{-1} de K_2HAsO_4 (relación sólido/líquido = 1:100) manteniendo el sistema en agitación rotatoria durante 2 horas [146]. En el anexo A2 se muestran más detalles sobre el procedimiento de medida y la biblioteca de patrones de As y Fe empleada.

El EXAFS de As fue adicionalmente analizado mediante el ajuste esfera a esfera ("shell-by-shell") en el rango- $k = 2.0$ hasta $10-12.5 \text{ \AA}^{-1}$ (dependiendo de la calidad de los espectros), empleando para ello el programa FEFF 8.2 [147]. Los cálculos teóricos de las transiciones electrónicas analizadas (denominadas "paths") se obtuvieron de clústeres atómicos cristalinos de referencia empleando el

programa ATOMS [148]. Se incluyeron en los ajustes algunos paths de dispersión múltiple As-O-O, debido a la elevada simetría del tetraedro de arseniato junto con los paths de dispersión simple [149]. La distancia inter-atómica (R), el número de átomos vecinos que sufren dispersión (N) y el factor de Debye-Waller (σ^2) fueron tratados como parámetros variables para cada esfera de coordinación. La energía límite (E_0) se ajustó como variable simple para cada esfera, y el factor de amplitud (S_0^2) se fijó a 1. Los errores estimados basados en los ajustes experimentales fueron: $R \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\sigma^2 \pm 10\%$ (con N fijo) para la primera esfera; $R \pm 0.02 \text{ \AA}$, $N \pm 25\%$ (con σ^2 fijo) para las otras esferas de coordinación [113, 149].

2.2. RESULTADOS

2.2.1. Optimización de la separación de coloides por AF4(-UV-Vis-ICP-MS)

El procedimiento de separación de coloides por AF4 debe ser optimizado como etapa previa a la caracterización de las muestras coloidales reales, para lo cual se debe evaluar la estabilidad de la fracción coloidal dispersable (DCF) y se debe comprobar si existen efectos de sobrecarga en el canal.

Al mismo tiempo, la introducción y focalización de la muestra en el canal es un procedimiento importante que debe ser optimizado. Tal y como han descrito previamente otros autores [150, 151], existe un efecto memoria en las primeras inyecciones de muestra. Los estudios anteriores concluyen que la membrana debe ser acondicionada mediante la inyección previa de la muestra a analizar. Por este motivo se plantea el siguiente protocolo de inyección de muestras: i) llenado por tres veces y de manera consecutiva del loop de inyección para asegurar que no se introduzcan burbujas en el loop; ii) aplicación de una etapa de pre-focalización, consistente en aplicar el programa habitual de elución hasta la salida del volumen muerto (11 minutos), momento en el cual se corta el programa; y iii) elución de la muestra con la purga abierta durante 5 minutos. Mediante el empleo de este procedimiento para cada nueva muestra inyectada, se consiguen evitar las bajas recuperaciones obtenidas en la primera determinación de cada muestra, mejorando la repetibilidad de la caracterización coloidal por AF4.

El proceso de inyección/focalización que tiene lugar durante las determinaciones por AF4 puede provocar procesos de agregación de los coloides

debido a cambios en el entorno que rodea a las partículas. Por este motivo, se hace imprescindible encontrar las condiciones óptimas de inyección de las muestras que minimicen el riesgo de agregación. Estas condiciones incluyen: el flujo cruzado aplicado durante la etapa de focalización, la composición del portador (pH, fuerza iónica, presencia de surfactantes) y la naturaleza de la membrana.

2.2.1.1. Estabilidad de la fracción coloidal dispersable

Uno de los aspectos previos a determinar fue la estabilidad de la DCF. Tras aislar la fracción coloidal por el procedimiento descrito previamente (Figura III.2.3), se conservó la DCF en la nevera (4 °C) durante 144 horas (6 días), llevando a cabo medidas intermedias por AF4.

Los resultados muestran la aparición de un pico adicional a 12-13 minutos además del pico principal (30 minutos) a partir de las 72 horas de la extracción de la DCF. Este segundo pico se incrementa considerablemente 144 horas después de la lixiviación, tal y como se observa en la Figura III.2.4.

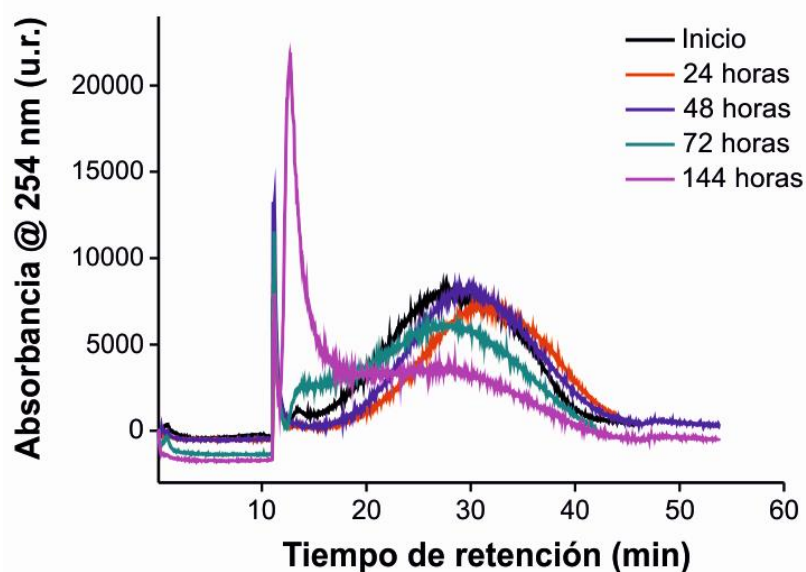


Figura III.2.4. Estabilidad de la fracción coloidal dispersable ≤ 1000 nm en función del tiempo de retención.

En este caso no se muestra la DCF en función del tamaño de partícula, debido que el segundo pico coloidal que aparece a tiempos mayores de 72 horas probablemente eluya en modo estérico y no tiene sentido aplicar las técnicas de calibrado habituales para una mezcla coloidal que eluye tanto en modo normal como en modo estérico (anexo A3.1.1).

Alternativamente, se llevaron a cabo dos estudios complementarios sobre la DCF. El primero adicionando dodecilsulfato de sodio (SDS) como surfactante (hasta una concentración del 0.01%, v/v) y el segundo congelando la DCF durante una semana. Ninguna de estas alternativas resultó exitosa para la conservación de la DCF. Por lo tanto, todas las DCF deben ser medidas por AF4 dentro de las 48 horas siguientes a su extracción, con el objetivo de obtener una distribución coloidal reproducible y representativa de la fase coloidal de partida.

2.2.1.2. Efectos de sobrecarga y comportamiento lineal

Aunque el volumen de muestra inyectada no es un factor limitante en el AF4, si hay una limitación en la masa coloidal que puede ser introducida en el canal de separación, antes de que las propias repulsiones coloidales se vuelvan significativas, provocando una disminución en el tiempo de retención de las partículas [75, 152]. Por este motivo se hace necesario evaluar los efectos de sobrecarga inyectando diferentes masas de analito [138].

Con este fin, se introdujeron cuatro volúmenes diferentes de DCF en el AF4: 10, 30, 60 y 90 μL (que corresponden a una masa coloidal de 0.75, 6.8, 27 and 61 μg , cuantificada siguiendo el procedimiento descrito por Plathe y col [144]). Los fractogramas obtenidos se muestran en la Figura III.2.5. Los resultados indican una importante deriva del pico máximo cuando se introducen masas coloidales mayores de 6.8 μg (30 μL), junto con una disminución significativa del tiempo de retención del compuesto. Por lo tanto, en futuras determinaciones de la DCF por AF4 se inyectarán cantidades de muestra menores de 6.8 μg .

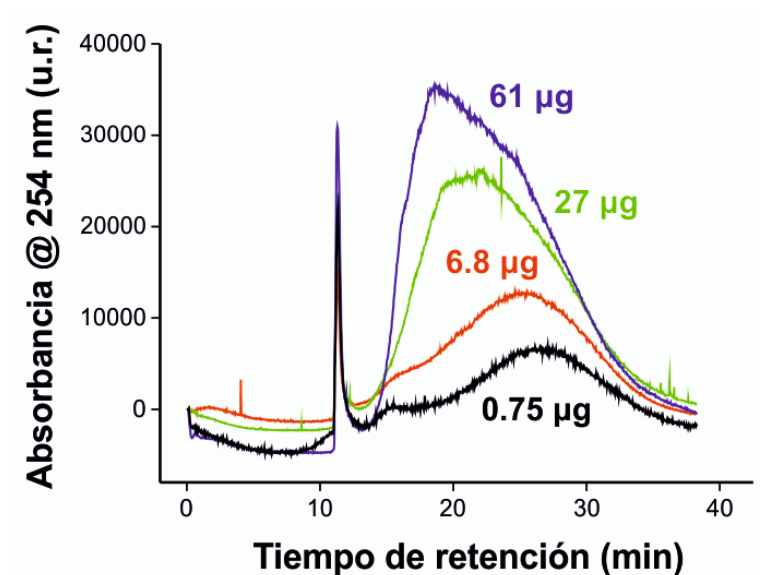


Figura III.2.5. Evaluación de los efectos de sobrecarga del canal mediante la inyección de 0.75, 6.8, 27 y 61 μg de coloide.

Una vez establecido el límite máximo de carga que acepta el canal, se procede a realizar un estudio del rango lineal de la técnica utilizando un detector UV-Visible a 254 nm (la absorbancia medida equivale a radiación dispersada por las partículas a 180°), evaluando tanto las fracciones coloidales dispersables como los estándares de SiO_2 . Dos intervalos de concentración diferentes fueron obtenidos: i) hasta 0.05 μg del estándar de SiO_2 de 0.5 μm y ii) hasta 7 μg de la DCF de la muestra del cauce del arroyo (RB). Obteniéndose los siguientes rangos de respuesta lineal:

$$A = 708.6 + 5 \times 10^6 \times m, r = 0.999 \quad (\text{SiO}_2) \quad \text{Ec. III.2.6}$$

$$A = -7.9 \times 10^4 + 2.9 \times 10^4 \times m, r = 0.993 \quad (\text{DCF}) \quad \text{Ec. III.2.7}$$

donde m es la masa de analito inyectada y A es el área del fractograma

Las ecuaciones III.2.6 y III.2.7 aseguran un comportamiento lineal del detector de absorción molecular en consonancia con las cantidades máximas de coloides y estándares de SiO_2 que pueden ser inyectados en el sistema de AF4.

2.2.1.3. Flujo cruzado aplicado

Los diferentes programas de separación utilizados fueron optimizados para obtener la mejor resolución de las especies eluídas, así como la máxima recuperación.

En los sistemas de fraccionamiento por campo de flujo, la inyección de la muestra incluye una etapa de focalización del volumen de muestra, imprescindible para llevar a cabo una correcta separación de la muestra. Tanto el flujo cruzado como el tiempo durante el que se aplica en esta etapa de focalización afectan a la posición de la muestra en el canal, por lo que deben ser optimizados para focalizar la muestra en la sección más ancha del canal. Atendiendo a la experiencia previa del grupo en separación de coloides de compost por AF4 [153], se estableció un tiempo de focalización de 10 min y un flujo cruzado aplicado igual a 0.5 mL min^{-1} . En general, las mayores recuperaciones coloidales se obtienen al aplicar un menor flujo cruzado [126], buscando siempre un compromiso entre selectividad y recuperación.

Al mismo tiempo y por las mismas razones explicadas con anterioridad, se estableció un programa de separación con un flujo cruzado relativamente bajo, que se presenta en la Tabla III.2.2.

Tabla III.2.2. Programa de separación aplicado a la fracción coloidal dispersable (DCF) ^a

Tiempo (min)	Tipo de flujo cruzado	Flujo cruzado (mL min^{-1})
35	Constante	0.1
3	Descenso lineal	0
2	Constante	0

^a Flujo de salida al detector constante e igual a 0.8 mL min^{-1}

2.2.1.4. Composición del portador

Un importante número de autores han empleado portadores con elevados valores de pH (8-9) para la determinación de fases coloidales naturales por AF4 [79, 126, 127, 137, 154, 155]. Sin embargo, y debido a las características físico-químicas de las muestras de suelo (ver Tabla III.2.1), se establece un portador con un pH 4.5 para la separación de la DCF. Estas condiciones tratan de reproducir unas

condiciones lo más cercanas posibles a las características de las fases coloidales de partida.

La adición de un surfactante al portador puede mejorar la estabilización coloidal, disminuyendo las interacciones hidrofóbicas entre los coloides y la membrana, incrementando de esta forma la recuperación obtenida [75]. De manera general, la estabilización de coloides en disolución acuosa se puede obtener mediante dos mecanismos diferentes: por repulsión estérica o por repulsión electrostática [156]. En el primer caso, la adición de surfactantes no iónicos genera una capa adsorbida sobre la superficie de los coloides que produce un efecto estabilizante, equilibrando las fuerzas repulsivas y atractivas. En el segundo caso, la adición de un surfactante iónico provoca un aumento de la carga superficial de los coloides, evitando la agregación de los mismos [157].

En primer lugar, se estudió el efecto de un surfactante no iónico como es el Tween 20 (*Fluka*) en la estabilización de la DCF. Los fractogramas obtenidos en este caso presentaron mucho ruido, con picos pequeños y mal definidos. Una posible explicación al respecto podría ser que el surfactante no iónico favorece la formación de micelas, que establecerían una elevada respuesta en el detector UV-Vis, aumentando el ruido. Este hecho ha sido previamente descrito por Moon [158] y por Dubascoux y col. [127]. En segundo lugar se evaluaron dos surfactantes iónicos diferentes, el dodecilsulfato sódico (SDS, *Flucka*) y el Novachem 100 (*Postnova Analytics*), este último consistente en una mezcla de surfactantes iónicos y no iónicos especialmente diseñado para separaciones partículas inorgánicas y coloides por AF4. De manera complementaria, se analizó el estándar de SiO₂ de 500 nm bajo las mismas condiciones. La Tabla III.2.3 y la Figura III.2.6 muestran los resultados obtenidos. Es importante destacar la mejora de las recuperaciones obtenidas respecto a las determinaciones coloidales empleando agua ultrapura como portador, en las cuales no se alcanzaba el 50% de recuperación. Al mismo tiempo, se observa una mayor retención tanto de los coloides como del estándar al emplear SDS como surfactante (Figura III.2.6). Aunque es cierto que la menor retención de los coloides al emplear Novachem como surfactante se traduce en un acortamiento de los programas de separación y un ahorro de portador, tanto el tamaño interpolado en su correspondiente recta de calibrado como las

recuperaciones resultan comparables a las obtenidas empleando SDS, por lo que no hay que descartar su empleo.

Tabla III.2.3. Tiempo de retención, tamaño y recuperaciones de la DCF y del estándar de SiO₂ de 500 nm ^a

Muestra	Surfactante añadido ^b	Tiempo de retención (min)	Tamaño ^c (nm)	Recuperación (%)
SiO ₂ 500 nm	Agua ultrapura	29.6 ± 0.4	-	85 ± 7
	SDS	29.1 ± 0.7	-	87 ± 9
	Novachem	27.8 ± 0.1	-	96 ± 3
DCF ≤ 1000 nm	Agua ultrapura	32.4 ± 0.8	-	46 ± 8
	SDS	31.2 ± 1.4	512 ± 23	67 ± 2
	Novachem	28.7 ± 0.2	480 ± 3	75 ± 2

^a En la tabla se muestran las medias y las desviaciones estándar de 3 determinaciones independientes

^b Se añadió una concentración de surfactante igual al 0.01% (v/v), ajustando posteriormente el pH a 4.5

^c Máximo de la distribución hallada para la DCF de la muestra RB calculado aplicando la correspondiente recta de calibrado: $\log R = -1.988 - 0.755 \times \log d$, $r = 0.997$ (SDS) y $\log R = -2.071 - 0.838 \times \log d$, $r = 0.999$ (Novachem)

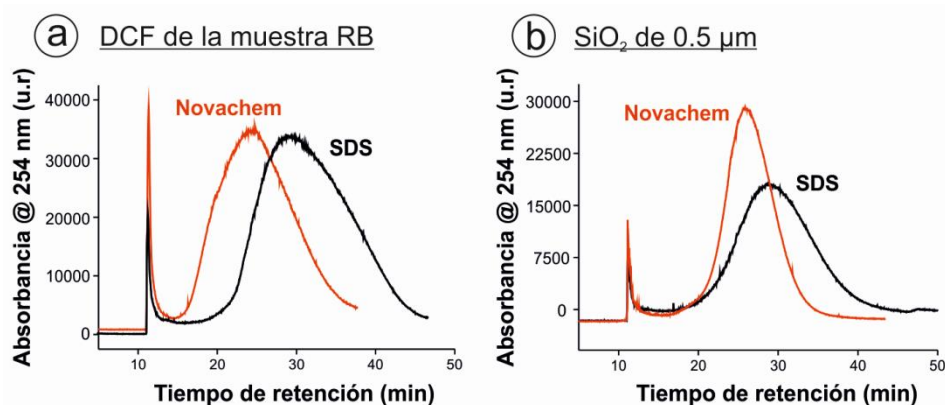


Figura III.2.6. Determinación de la DCF (a) y del estándar de SiO₂ de 500 nm (b) con los dos surfactantes empleados (SDS y Novachem) por AF4.

Por otro lado, los cambios en la concentración iónica también afectan a la estabilidad de los coloides estabilizados por repulsión electrostática, ya que el incremento de la fuerza iónica apantalla la carga de los coloides próximos y reduce la efectividad de la repulsión [159]. Numerosos autores han empleado portadores con fuerzas iónicas desde 1×10^{-4} M hasta 1×10^{-2} M en la determinación de coloides

naturales por AF4(UV-Vis-ICP-MS) [160-163], debido a su mayor similitud con las fases acuosas naturales. Sin embargo, en la mayoría de estos casos se han empleado portadores con $\text{pH} \geq 7$. En nuestro caso se emplea un portador con un pH 4.5, por lo que la fuerza iónica neta ya es elevada. Aun con todo, se llevaron a cabo ensayos adicionando 1×10^{-3} M de NaCl (calidad 'suprapure', Merck) al portador. Los resultados se pueden ver en la Tabla III.2.4 y en la Figura III.2.6. Estos datos confirman que el incremento de fuerza iónica aplicado no es una buena estrategia en la recuperación coloidal, ya que se produce una importante distorsión de la distribución de la misma, y las recuperaciones obtenidas disminuyen considerablemente. Por lo tanto, es posible que se esté produciendo un fuerte apantallamiento de las repulsiones entre los coloides y la membrana, lo cual provoca una mayor adsorción de los coloides en la superficie de la membrana.

En investigaciones previas, se ha propuesto el empleo de una membrana de celulosa regenerada (RC) en el canal del AF4 en lugar de la de poliéter sulfona (PES). La membrana de RC ha sido ampliamente utilizada en combinación con portadores con elevadas fuerzas iónicas para la separación de coloides [127, 140, 164-167]. El PES es un material que presenta un potencial zeta negativo para valores de pH mayores de 3, siendo más negativo cuanto más básico es el pH [168, 169].

Tabla III.2.4. Tiempo de retención, tamaño y recuperaciones de la DCF y del estándar de SiO_2 de 500 nm μm para las distintas membranas evaluadas, utilizando en todos los casos NaCl 1×10^{-3} M ^a

Muestra	Membrana	Surfactante añadido ^b	Tiempo retención (min)	Tamaño (nm)	Rec. (%)
SiO_2 500 nm	PES 1 kDa	SDS	- ^c	-	- ^c
		Novachem	37.4 ± 0.6	-	61.3 ± 9.5
	RC 1 kDa	SDS	- ^c	-	- ^c
		Novachem	36.5 ± 0.5	-	82.4 ± 9.0
DCF ≤ 1000 nm	PES 1 kDa	SDS	31.9 ± 0.8 ^y	- ^d	17.5 ± 3.3
		Novachem	43.8 ± 0.2 ^e		
		SDS	27.1 ± 0.8 ^y		
		Novachem	39.2 ± 0.3 ^e		
	RC 1 kDa	SDS	- ^c	- ^d	- ^c
		Novachem	27.7 ± 0.3 ^y		
			40.5 ± 0.4 ^e	310 y 726 ^f	18.1 ± 1.4

^a En la tabla se muestran las medias y las desviaciones estándar de 3 determinaciones independientes

^b Se añadió una concentración de surfactante igual al 0.01% (v/v) así como NaCl 1×10^{-3} M, ajustando posteriormente el pH a 4.5

^c Bajo estas condiciones no se obtuvo pico alguno en la determinación por AF4

^d No se puede calcular el tamaño de la fase coloidal debido a que los estándares de SiO₂ no pudieron ser fraccionados bajo estas condiciones

^e La DCF muestra dos máximos de tamaño en su distribución por AF4 en los ensayos con fuerza iónica 1×10^{-3} M (Figura III.2.7)

^f Máximos de tamaño calculados por calibración a un punto (estándar de SiO₂ de 0.5 μ m)

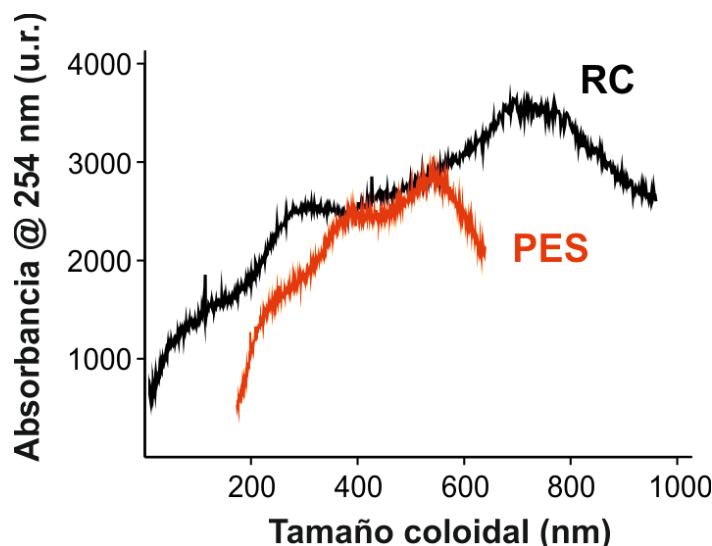


Figura III.2.7. Determinación de la DCF con portador Novachem al 0.01% y fuerza iónica 10^{-3} M por AF4 con la membrana de PES y la de RC.

Los resultados que se muestran en la Tabla III.2.4 y en la Figura III.2.7 no indican una mejora significativa de las condiciones al cambiar de membrana PES a RC en condiciones de fuerza iónica semejantes (NaCl 1×10^{-3} M).

Aunque trabajar con fuerzas iónicas por debajo de 1×10^{-5} M en el portador puede conllevar una elución demasiado rápida del analito [138], el empleo de un portador con pH 4.5 parece aportar la suficiente fuerza iónica al medio para reproducir las condiciones naturales con unas recuperaciones aceptables.

A la vista de todos los resultados de optimización anteriores, se establece un portador compuesto por un 0.01% de surfactante (ya sea SDS o Novachem) a pH 4.5 como el portador óptimo para la determinación de la fracción coloidal dispersable.

2.2.2. Caracterización coloidal de las muestras de Guadalix de la Sierra

2.2.2.1. Composición y distribución de tamaños de la fracción coloidal dispersable

La Tabla III.2.5 muestra las concentraciones de las DCF lixiviadas de las distintas muestras analizadas. En la Figura III.2.8 se pueden ver las proporciones molares relativas de las fracciones coloidales (CF). El calcio (Ca) es el elemento mayoritario de la fracción dispersable del WP (WP_{DCF}), seguido por As y Fe. El Fe y Al, por otra parte, son los componentes mayoritarios de RB2_{DCF}, RB_{DCF} y SS_{DCF}. La RB_{DCF} presenta la mayor concentración de Fe de todas las muestras, mientras los mayores niveles de Al se encuentran en la SS_{DCF}. La RB_{DCF} presenta el mayor valor de relación molar Fe/Al, seguido por RB2_{DCF}, SP_{DCF} y SS_{DCF}.

Tabla III.2.5. Masa coloidal y cuantificación de las fracciones coloidales dispersables (DCF) y de las fracciones disueltas (DF) estudiadas (valores medios \pm desviación estándar, $n=3$)

	WP	RB2	RB	SS	SP
Masa coloidal ^a (mg kg ⁻¹)	2636 \pm 494	840 \pm 126	7501 \pm 849	4884 \pm 710	17645 \pm 264
<u>Concentraciones de la DCF^b (mol kg coloide⁻¹)</u>					
As	0.25 \pm 0.01	0.08 \pm 0.01	0.07 \pm 0.02	0.02 \pm 0.01	0.01 \pm 0.04
Fe	0.27 \pm 0.01	0.57 \pm 0.02	3.97 \pm 0.08	0.96 \pm 0.13	1.08 \pm 2.20
Ca	3.55 \pm 1.39	0.30 \pm 0.07	0.04 \pm 0.01	0.15 \pm 0.01	0.09 \pm 0.28
Al	< QL ^c	1.54 \pm 0.08	4.27 \pm 0.08	6.57 \pm 0.07	4.25 \pm 3.99
Cu	< QL	< QL	0.02 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01	0.003 \pm 0.01
Zn	< QL	0.01 \pm 0.001	0.007 \pm 0.001	0.006 \pm 0.001	0.002 \pm 0.006
Pb	0.005 \pm 0.001	< QL	< QL	< QL	< QL
<u>Concentraciones de la DF^d (mmol kg⁻¹)</u>					
As	0.02 \pm 0.001	< QL	0.001 \pm 0.001	0.007 \pm 0.001	0.002 \pm 0.001
Fe	0.06 \pm 0.001	0.08 \pm 0.001	< QL	< QL	< QL
Ca	158.2 \pm 1.8	1.02 \pm 0.03	0.73 \pm 0.02	0.39 \pm 0.01	0.80 \pm 0.02
Al	< QL	0.22 \pm 0.001	0.06 \pm 0.001	0.009 \pm 0.01	10.06 \pm 0.2
Cu	0.03 \pm 0.001	0.18 \pm 0.001	0.14 \pm 0.001	0.003 \pm 0.001	0.14 \pm 0.001
Zn	< QL	0.02 \pm 0.001	0.01 \pm 0.001	0.001 \pm 0.001	0.009 \pm 0.001
Pb	0.08 \pm 0.001	< QL	< QL	< QL	< QL
<u>Relación coloidal^e</u>					
As/Fe	0.88	0.16	0.016	0.027	0.013

^a Masa coloidal cuantificada siguiendo el método de Plathe y col. [144]

^b Concentraciones elementales de la fracción coloidal dispersable, medida por ICP-OES tras ataque por agua regia y digestión asistida por microondas, en moles por kilo de coloide cuantificado

^c Valores inferiores al límite de cuantificación (QL)

^d Concentraciones elementales de la fracción disuelta, en moles por kilogramo de muestra

^e Relación molar As/Fe en la DCF

La concentración de As decae con la distancia desde el WP hasta el RB, siendo este descenso aún más pronunciado en las otras muestras más alejadas. Al mismo tiempo, se produce un descenso significativo de la relación molar As/Fe conforme aumenta la distancia al foco de la contaminación. El Ca representa el 12% de la concentración elemental del RB2_{DCF} mientras que su proporción en RB_{DCF}, SS_{DCF} y SP_{DCF} es menor del 2%. La SS_{DCF} muestra la mayor concentración de Cu de todas las DCF, mientras la RB2_{DCF} tiene el mayor contenido en Zn.

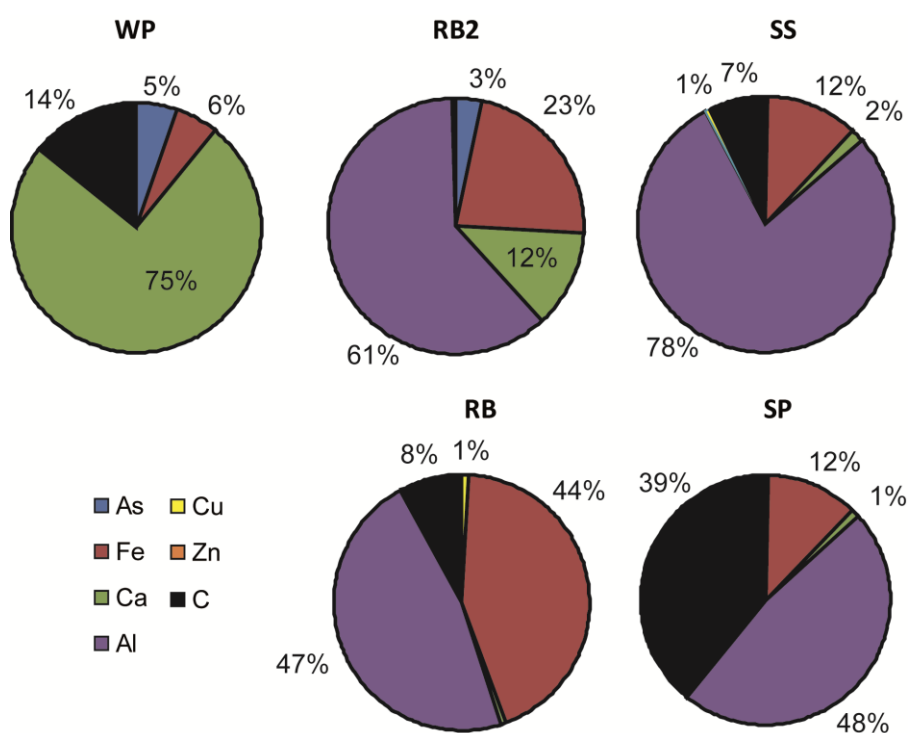


Figura III.2.8. Composición elemental (en mol kg⁻¹) de la fracción coloidal (CF) 1000-10 nm de las muestras lixiviadas.

La distribución por tamaños de las DCF y la concentración de los metal(oid)es asociados a la misma se determinaron por AF4-ICP-MS con las condiciones de medida descritas en la Tabla III.2.2. Se empleó surfactante SDS al

0.01% a pH 4.5 como portador para la determinación de las muestras RB y SP, mientras que para la determinación de la muestra SP se empleó SDS al 0.01% a pH 6.5. Esta modificación de pH se llevó a cabo para asemejar las condiciones analíticas a las naturales de la muestra de suelo (Tabla III.2.1). Las DCF de las muestras WP y RB2 no pudieron medirse debido a la elevada conductividad de la muestra WP, que provoca la adsorción irreversible de coloides en la membrana del canal de AF4, y a la baja concentración de coloides de la muestra RB2 (Tabla III.2.5), respectivamente. Los fractogramas AF4-ICP-MS de las muestras RB_{DCF} , SS_{DCF} y SP_{DCF} se presentan en la Figura III.2.9, mientras los valores máximos se muestran en la Tabla III.2.6. La RB_{DCF} se caracteriza por un máximo a ~ 40 nm de tamaño coloidal, estando los máximos de concentraciones elementales asociados a este tamaño (Figura III.2.9.a). Tanto para la SS_{DCF} como para la SP_{DCF} se obtuvieron distribuciones más anchas, distinguiéndose dos picos en la muestra SS, a ~ 50 y ~ 115 nm, respectivamente. En la fracción dispersable del SP el pico máximo se obtuvo a un tamaño ligeramente superior que el obtenido para el RB (~ 70 nm) (Figuras III.2.9.b y III.2.9.c, Tabla III.2.6).

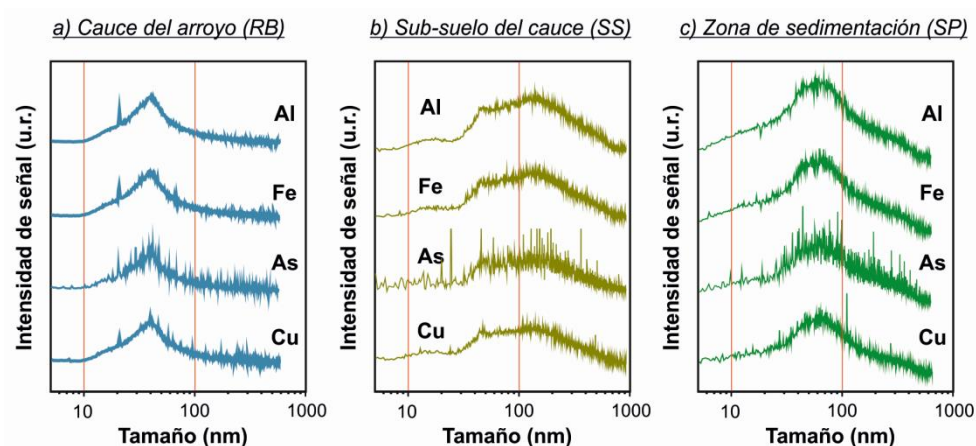


Figura III.2.9. Fractogramas AF4-ICP-MS para las fracciones coloidales dispersables de las muestras RB (a), SS (b) y SP (c).

Complementariamente, se calcularon las recuperaciones de las muestras analizadas por AF4-UV-Vis-ICP-MS. Estas recuperaciones se presentan en la Tabla III.2.6, junto con los valores máximos de tamaño coloidal y de metal(oide) asociado

al coloide. Las buenas recuperaciones obtenidas, tanto para la fracción coloidal como para los metal(oid)es analizados, ponen de manifiesto la viabilidad de la técnica para la determinación de las fracciones coloidales del suelo.

Tabla III.2.6. Recuperaciones de las fracciones coloidales dispersables de las muestras RB, SS y SP de las determinaciones por AF4-UV-Vis-ICP-MS ^a

Muestra	AF4-UV-Vis		AF4-ICP-MS					
	Tamaño ^b (nm)	Rec ^c (%)	As		Fe		Al	
			Tam. ^b (nm)	Rec ^c (%)	Tam. ^b (nm)	Rec ^c (%)	Tam. ^b (nm)	Rec ^c (%)
RB	484±17	73	42±3	75	39±3	97	40±4	76
SS	569±22	64	54±6	54	48±6	64	48±8	60
			109±17		115±14		116±12	
SP	416±9	72	71±6	64	67±5	79	68±5	75

^a Los valores mostrados son el promedio de la inyección replicada tres veces de la alícuota de fracción coloidal dispersable (DCF)

^b Tamaño máximo de la distribución encontrada por AF4(UV-Vis-ICP-MS)

^c Recuperaciones (en porcentaje) obtenidas para las distintas DCF

2.2.2.2. Observación de la fracción coloidal dispersable por microscopía electrónica y microfluorescencia de rayos X

Las determinaciones por microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitieron identificar partículas nanométricas, que se asociaron a escorodita en la WP_{DCF} (Relación molar Fe/As = 1, Figura III.2.10.a). La RB2_{DCF} presenta agregados de tamaño > 50 nm, con elevadas concentraciones de Si, Al y Fe, indicativas de arcillas y de partículas de Fe (Figura III.2.10.b). En la RB_{DCF}, se observan partículas de Fe de 30 nm y/o agregados asociados con Si, Ca, Mn y Cu (Figuras III.2.10.c y III.2.10.d). Partículas de Fe de 10 nm fueron detectadas en la SS_{DCF} (Figura III.2.10.e). La SP_{DCF} también muestra agregados de unos 10 nm de tamaño con Fe, Si, Al, Ca, Mg y As en su composición elemental (Figura III.2.10.f).

Los mapas de microfluorescencia de rayos X (μXRF) (1 x 1 μm²) de la SP_{DCF} indican la correlación entre As y Fe en agregados de tamaño 150–250 nm (Figuras III.2.10.g y III.2.10.h).

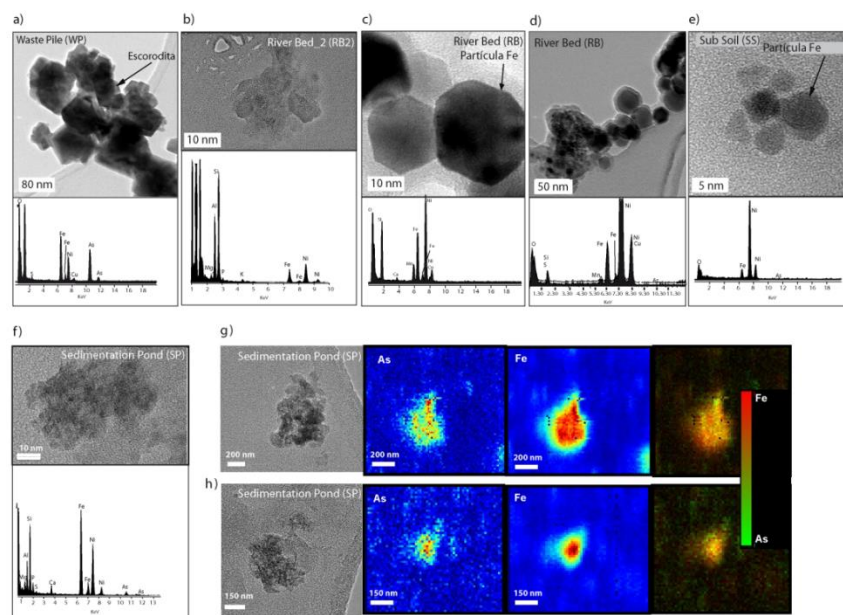


Figura III.2.10. Análisis de microscopía electrónica de transmisión y de espectroscopía de rayos X aplicadas sobre las fracciones coloidales dispersables: a) partículas de escorodita en WP, b) hetero-agregados (minerales de arcilla y partículas de Fe) en RB2, c) y d) partículas de Fe y agregados en RB, e) agregados de Fe en SS, f) As identificado en partículas de Fe y en arcillas en SP, g) y h) mapas elementales de μ XRF de la SP_{DCF}.

2.2.2.3. Especiación de As y Fe en la fracción coloidal

Los espectros XANES de As normalizados de tres muestras de referencia: escorodita [49], As adsorbido sobre ferrihidrita (As(V)_Fh, relación As/Fe 0.012) [149] y As adsorbido sobre ferrihidrita coloidal < 1000 nm (As(V)_Fh_col, relación As/Fe 0.09); fueron analizados junto con las fracciones coloidales (CF) de cada muestra (Figura III.2.11). Los estándares As(V)_Fh y As(V)_Fh_col resultaron similares, aunque la parte EXAFS presenta diferencias estructurales para ambos. Para todas las muestras, los espectros XANES demostraron la presencia única de As(V) (máximo de absorción 11874.5–11875.5 eV). Todas las muestras coloidales excepto la del WP, presentan una contribución mayoritaria de la ferrihidrita. La combinación lineal de espectros (LCF) de los espectros XANES de As indican una combinación de escorodita (61%) y de As(V)_Fh (39%) para la fracción coloidal de la muestra WP (Tabla III.2.7).

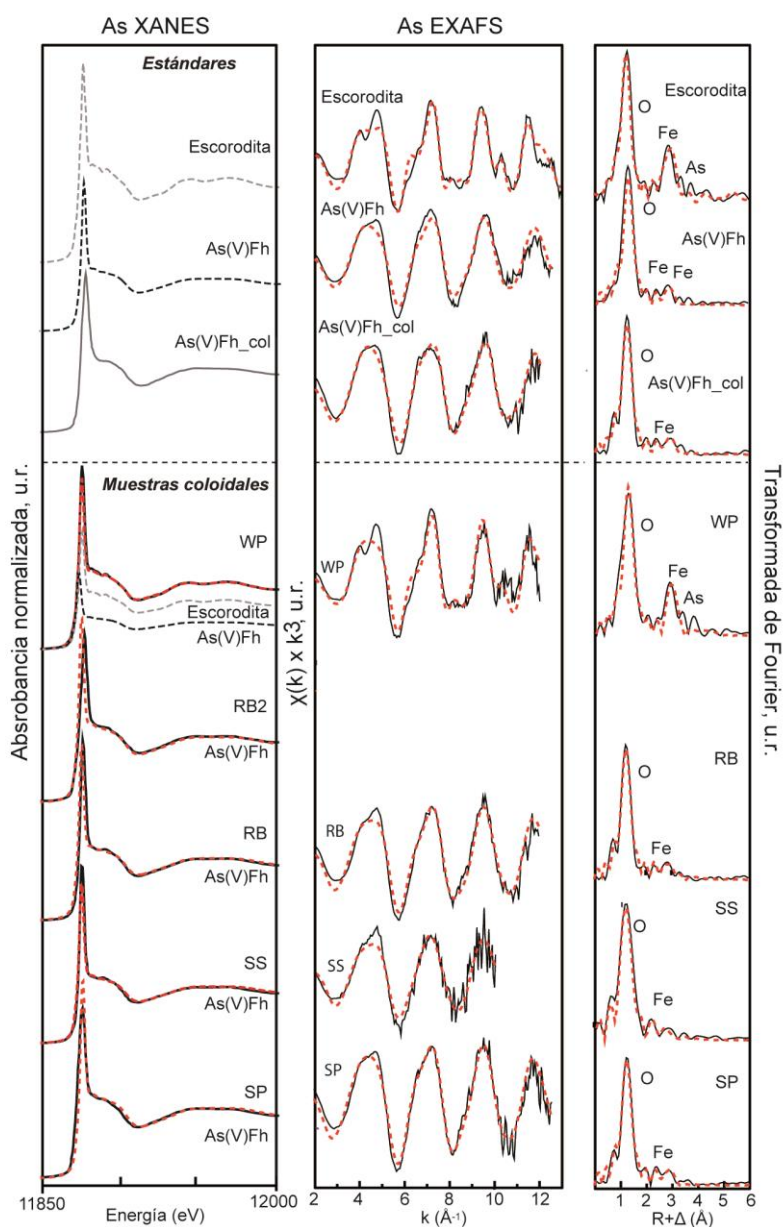


Figura III.2.11. Representación gráfica de la parte XANES, EXAFS y la transformada de Fourier de los espectros XAS de As, tanto de las referencias empleadas, como de las fracciones coloidales de las muestras WP, RB, SS, y SP (para el RB2 solo se obtuvo el espectro XANES).

Los análisis esfera a esfera del espectro As-EXAFS para la fracción coloidal del WP indicaron un entorno molecular para el As similar al que presenta la

escorodita, con números de coordinación y distancias interatómicas equivalentes (Tabla III.2.7, Figura III.2.11). Los ajustes de las fracciones coloidales para las muestras RB y SP ofrecen una distancia interatómica As-Fe igual a 3.31-3.32 Å, bastante cercana a la calculada para el estándar As(V)_Fh_reff. El ajuste de dicho estándar ofrece una distancia As-O de la primera esfera igual 1.69 Å ($N_{\text{As-O}}$ fijado en 4) y una distancia As-Fe igual a 3.28 Å. Esta distancia es comparativamente más pequeña que las dos distancias As-Fe obtenidas para en el estándar As(V)_Fh (3.38 y 3.54 Å).

Tabla III.2.7. Resultados de la combinación lineal de espectros (LCF) y del análisis esfera a esfera (Shell-by-shell) tanto de los espectros XANES como EXAFS del As

Coloide	As/ Fe ^a	XANES (%) ^b	EXAFS ^c					
			A-B ^d	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)	χ^2 red.
WP	0.88	a. 61.3 b.38.7 ^e	As-O	4.0 ^f	1.69	0.0027 ^f	-0.66	3.26
			MS ^g	1.0	3.07	0.0050		
			As-Fe	3.7 ^f	3.37	0.0062		
			As-As	0.8 ^f	4.22	0.0079		
			As-As	1.9 ^f	4.93	0.0089		
RB2	0.16	100.3 ^h						
RB	0.016	94.5 ^h	As-O	4.0	1.68	0.0023 ^f	-1.3	1.37
			MS ^g	1.0	3.06	0.0035		
			As-Fe	1.9 ^f	3.32 ^f	0.006		
SS	0.027	101.0 ^h	As-O	4.0	1.69 ^f	0.0024 ^f	-0.56	3.7
			MS ^g	1.0	3.06	0.0032		
			As-Fe	0.6 ^f	3.40 ^f	0.006		
SP	0.013	108.3 ^h	As-O	4.0 ^f	1.69 ^f	0.0028	-1.09	1.36
			MS ^g	1.0	3.06	0.0035		
			As-Fe	1.2 ^f	3.31 ^f	0.006		
Esco ⁱ	1		As-O	4.0	1.69 ^f	0.0027 ^f	1.3	1.85
			MS ^g	1.0	3.06	0.0050		
			As-Fe	4.0	3.37 ^f	0.0062 ^f		
			As-As	1.0	4.20 ^f	0.0079 ^f		
			As-As	2.0	4.91 ^f	0.0089 ^f		
			As-As	4.0	5.73 ^f	0.0076 ^f		
			As-O	4.0 ^f	1.68	0.0023		
As(V)_ Fh ^j	0.012		MS ^g	1.0	3.06	0.0035	-2.4	1.44
			As-Fe	1.7	3.38	0.006 ^f		
			As-Fe	0.8	3.52	0.006 ^f		
As(V)_Fh _col ^k	0.09		As-O	4.0	1.69	0.0033 ^f	-0.99	1.07
			MS ^g	1.0	3.06	0.0064		
			As-Fe	1.2 ^f	3.28 ^f	0.006		

^a Relación molar As/Fe

^b Resultados de la combinación lineal de espectros (LCF) para el XANES de As en el rango 11850-12000 eV

^c Resultados de los análisis "Shell-by-shell" de los EXAFS de As, llevados a cabo sobre muestras y estándares

^d A-B es el par adsorbente-átomo dispersado; N es el número de átomos de dispersión a situados a distancia (R), σ^2 es el factor Debye-waller que describe el cuadrado del desplazamiento relativo, ΔE_0 es la variación de energía en el ajuste por mínimos cuadrados, χ^2 es el estadístico reducido [= (factor F) / (no. de puntos - no. de variables)]

^e Fracción correspondiente a la combinación lineal de los estándares: a. Escorodita, espectro tomado de Savage y col. [49] y b. Arsénico(V) adsorbido sobre ferrihidrita, medido en el SSRL por Root y col. [108]

^f Parámetro variable durante el ajuste Shell-by-shell (en subrayado se presentan los valores que se mantuvieron fijos durante el ajuste).

^g Path de dispersión múltiple de composición triangular (O – O – As)

^h Fracción correspondiente al Arsénico(V) adsorbido sobre ferrihidrita [108]

ⁱ Escorodita, espectro tomado de Savage y col. [49]

^j Arsénico(V) adsorbido sobre ferrihidrita [108]

^k Arsénico(V) adsorbido sobre ferrihidrita coloidal, sintetizada en este trabajo

Tabla III.2.8. Resultados de la combinación lineal de espectros (LCF) de los espectros XANES y EXAFS del Fe

Fe XANES							
Coloide	Rango ajuste ^a (eV)	Esco ^b ± ΔeV (%)	As_Fh _col ^c ± ΔeV (%)	Esme ^d ± ΔeV (%)	Ilita ^e ± ΔeV (%)	Total (%)	χ ² red. ^f
WP	7105- 7160	82.6 ± 0.03	16.4 ± 0.20			99	0.00006
RB2	7105- 7160		100 ± 0.20			100	0.00005
RB	7105- 7160		62.3 ± 0.39	41.2 ± 0.20		103	0.00015
SS	7105- 7160		44.6 ± 0.02	58.3 ± 0.09		103	0.00014
SP	7105- 7160		39.3 ± 0.04		59.7 ± 0.45	99	0.00009
Fe EXAFS							
Coloide	Rango ajuste ^a (Å ⁻¹)	Esco ^b (%)	As_Fh _col ^c (%)	Esme ^d (%)	Ilita ^e (%)	Total (%)	χ ² red. ^f
WP	2-11	81.9	37.9			119	0.45
RB2	2-11		103.3			103	0.40
RB	2-11		32.0	45.6		78	0.50
SS	2-11		34.0	47.0		81	0.30
SP	2-11		25.2		68.1	93	0.93

^a Rango en el cual se lleva a cabo la combinación lineal de espectros (LCF) por Athena

^b Escorodita, espectro tomado de Savage y col. [49]. Se muestra, además, la variación en el ajuste calculada experimentalmente para la LCF (±)

^c Arsénico(V) adsorbido sobre ferrihidrita coloidal, sintetizada en este trabajo

^d Esmeclita [Ca_{0.17}(Al, Fe, Mg)₂(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂·nH₂O], espectro tomado de O'Day y col. [113]

^e Illita $[(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, H_2O]]$, espectro tomado de O'Day y col. [113]

^f La bondad del ajuste se evalúa con el estadístico χ^2 reducido [= (factor F) / (no. de puntos - no. de variables)]

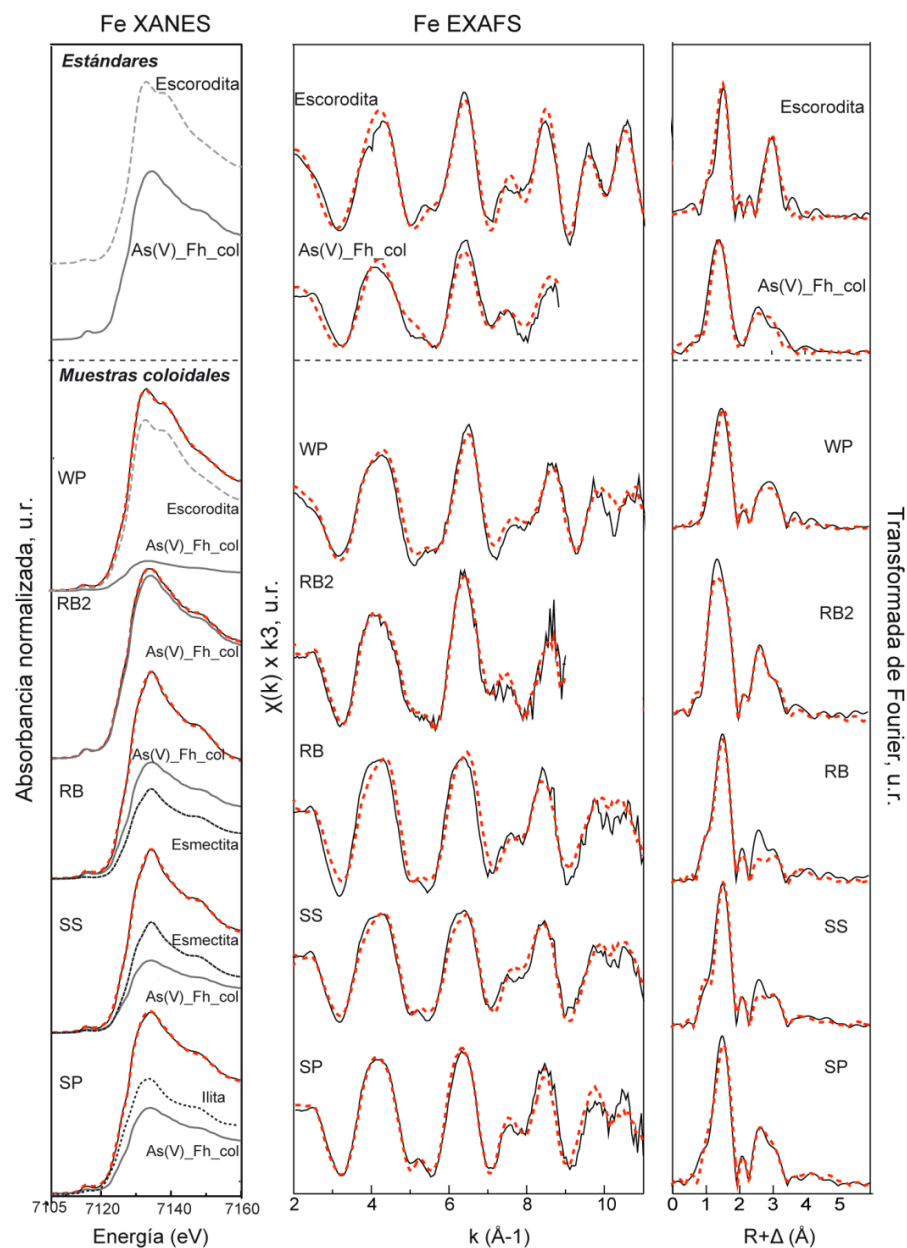


Figura III.2.12. Representación gráfica de la parte XANES, EXAFS y la transformada de Fourier (FT) de los espectros XAS de Fe, tanto de las referencias empleadas como de las fracciones coloidales de las muestras estudiadas.

La combinación lineal de los espectros XANES del Fe indica que la fracción coloidal de la muestra WP está dominada por la scorodita (83%) junto con la ferrihidrita (As(V)_Fh_col, 16%). La muestra RB2 se compone solamente de ferrihidrita (As(V)_Fh_col). Los estándares que mejor explican la fracción coloidal del RB y del SS fueron la esmectita y la ferrihidrita. La fracción coloidal de la muestra SP, por su parte, se compone de illita (60%) y ferrihidrita (40%). Hay que tener en cuenta que los LCF del EXAFS sobreestiman la contribución de las fracciones minerales cristalinas, tales como la illita en comparación con fases amorfas como la ferrihidrita debido a la intensa dispersión provocada por las esferas de coordinación secundarias [113] (Tabla III.2.8, Figura III.2.12).

2.2.2.4. Composición de la fracción coloidal y de la fracción disuelta respecto al suelo de partida

La muestra de suelo WP tiene el menor pH (3.25) y está compuesto principalmente por scorodita, yeso, cuarzo y hematita (Tabla III.2.1). Los análisis químicos revelaron que la fracción coloidal del WP presenta las mayores concentraciones de As, Fe y Ca de todas las fracciones coloidal, aunque estos niveles solo representen un 0.04% del As y del Fe total de la muestra de suelo y un 0.8% del Ca (Figura III.2.8). Al mismo tiempo la relación molar As/Fe de la fracción coloidal (Tabla III.2.5) es aproximadamente el doble que la correspondiente a la muestra de residuo minero (Tabla III.2.1), indicando la presencia mayoritaria de scorodita coloidal por ser este valor cercano a la unidad (0.88). La muestra de suelo RB2, recogida cerca del WP, presenta características un poco menos ácidas (pH 3.86) y una concentración de As y Fe bastante superior a las muestras RB, SS, SP y F. Sin embargo, si se normalizan las concentraciones de la CF frente a la muestra original, el contenido de As y de Fe para la muestra RB2 resulta inferior que en el resto de muestras (0.2% del As total, 0.07% del Fe total). La concentración de Cu se incrementa en las muestra de suelo RB y SS, aunque desciende en la muestra SP. Una tendencia similar se observa en las CF de dichas muestras (Figura III.2.13)

La muestra de suelo RB tiene un mayor pH que las muestras anteriores (4.3) y un mayor contenido en carbono orgánico (TOC) (Tabla III.2.1). Resulta destacable la mayor concentración de As en la RB_{DCF} respecto a la RB2_{DCF}, aun

cuando la concentración de As es mayor en la muestra original RB2 que en la RB. El As determinado en la RB_{DCF} es aproximadamente el 35% del As total de la muestra RB. La muestra de suelo SS, por su parte, presenta concentraciones elementales comparables a las del RB, aunque con una menor cantidad de TOC. La SS_{DCF} muestra concentraciones coloidales mayores que la RB_{DCF} , conteniendo menos Al y Fe, pero más Ca.

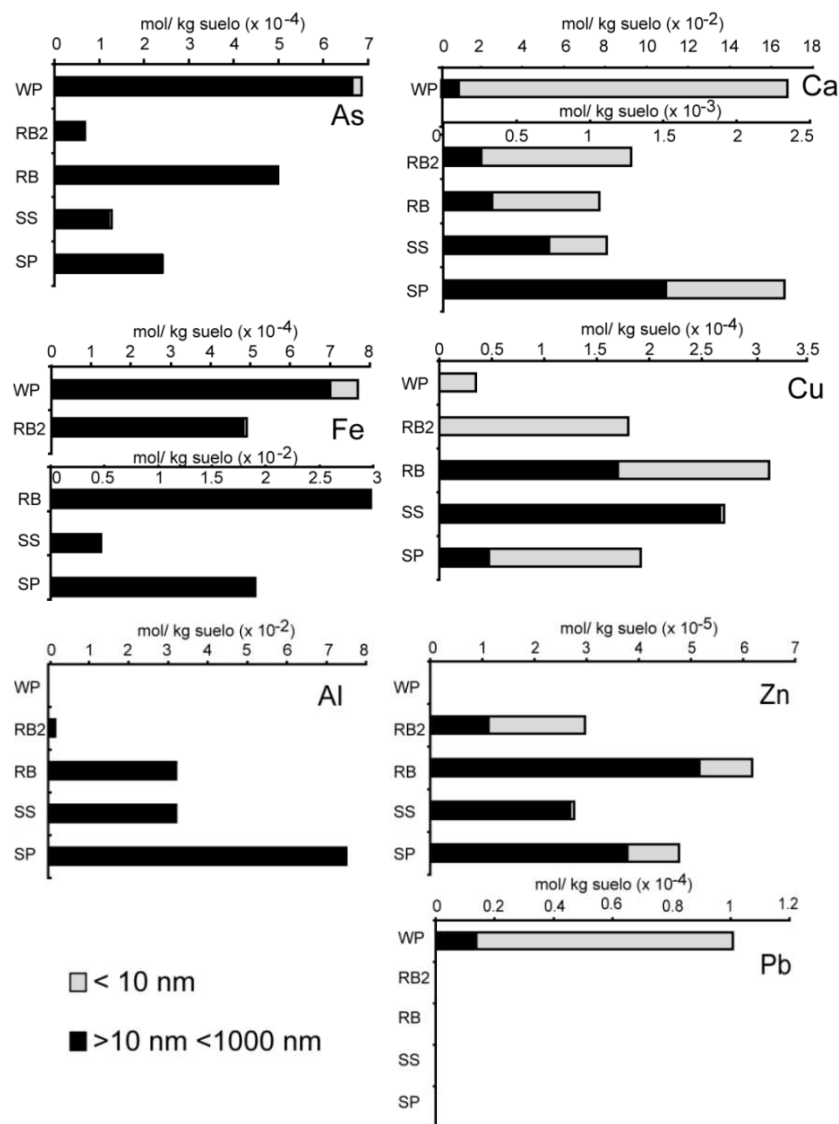


Figura III.2.13. Concentraciones elementales (mol kg^{-1} muestra) en la fracciones coloidales (CF) y en las fracciones disueltas (DF).

La mayor masa de coloides por masa de muestra de suelo fue obtenida para la SP_{DCF}. Tanto la DCF como la muestra de suelo del SP presentan los mayores niveles de TOC y el mayor pH de todos (6.2). La concentración total de As en esta muestra (2.3 mmol kg⁻¹) es más del doble de las muestras RB y SS (~1.3 mmol kg⁻¹), mientras los contenidos en Fe y Ca resultaron similares. Sin embargo, las concentraciones de As y Fe en la SP_{DCF} son menores que las de la RB_{DCF}, pero mayores que las de SS_{DCF} (Figura III.2.13). La concentración de As en la SP_{DCF} representa el 10% del contenido total de As en la muestra de suelo.

Tras medir las concentraciones elementales de las fracciones disueltas, se obtuvieron bajas concentraciones de As, Al y Fe en todos los casos (Tabla III.2.5, Figura III.2.13). Merece la pena indicar que los contenidos de Ca, Cu y Zn son en general similares a las encontradas en las DCF, indicando la prevalencia de estos elementos a encontrarse en la fracción disuelta.

2.3. DISCUSIÓN

2.3.1. Fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico como técnica de caracterización de coloides

Los resultados obtenidos a lo largo de este capítulo indican que el fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico es una técnica analítica que puede ser aplicada para la caracterización de la fase coloidal dispersable de los suelos, así como para la cuantificación de los metal(oid)es asociados a dichos coloides. Con este fin, se estudiaron las condiciones que afectan a la estabilidad coloidal y se evaluaron distintas estrategias para minimizar la interacción de estas fases coloidales con la membrana del AF4. En este caso se ha propuesto un portador de base agua ultrapura con 0.01 % (v/v) de surfactante (SDS o Novachem), ajustado a pH 4.5.

Todas las fracciones coloidales a caracterizar por AF4 deben ser analizadas dentro de las 48 horas siguientes a su extracción, con el objetivo de obtener una distribución coloidal reproducible y representativa de la fase coloidal de partida. Adicionalmente, se ha de tener en cuenta la masa de dicha DCF y no inyectar en el canal de muestra cantidades mayores de 7-10 µg de coloide. Las ecuaciones III.2.6 y III.2.7 calculadas previamente aseguran un amplio rango lineal dentro del cual

tanto las muestras coloidales como los estándares de SiO_2 pueden ser analizados por AF4.

2.3.2. Composición de la fracción coloidal y especiación de As y Fe

La scorodita fue la principal fase mineral de As detectada en la fracción coloidal (CF) del WP. No se encontraron evidencias espectroscópicas que avalaran la presencia de scorodita en ninguna otra zona del cauce del arroyo, a pesar de la baja solubilidad y estabilidad de esta partícula a pH 3-4 [115].

En el resto de fracciones coloidales, el As se asocia principalmente con fases de óxido de Fe(III). Los espectros EXAFS mostraron distancias interatómicas As-Fe similares para los coloides aislados del RB y del SP (3.32 y 3.31 Å, respectivamente), comparables con los obtenidos para el estándar de As(V) adsorbido sobre ferrihidrita coloidal de tipo “2-line” (con un ajuste para las dos esferas de 3.38 Å y de 3.54 Å). Las pequeñas diferencias en el entorno molecular del As(V) entre los dos estándares de ferrihidrita probablemente se deban a la diferente relación molar As/Fe y el menor tamaño de partícula de la ferrihidrita coloidal. La elevada proporción de As respecto al Fe en los coloides de la muestra SS, comparada con las muestras RB y SP, explicaría la ausencia de una segunda esfera de dispersión lo suficientemente fuerte en la fracción coloidal del SS, provocando un desplazamiento del segundo pico de la transformada de Fourier del As (Figura III.2.11).

Los resultados obtenidos al analizar los espectros XANES de Fe para la fracción coloidal del SP sugieren una contribución espectral de fases minerales de illita (60%) en lugar de esmectita, acompañada por oxohidróxidos de Fe. La elevada concentración de Al en las fracciones coloidales de las muestras situadas a lo largo del cauce del arroyo, junto con los resultados obtenidos por TEM-EDS, indican la prevalencia de aluminosilicatos generalmente asociados con partículas ricas en Fe. La capacidad de adsorción de las fases de Fe(III) y los minerales de arcilla para Ca, Cu, Zn y Pb [94, 170] explicaría la presencia de estos elementos en la fracción coloidal dispersable, aunque esta interacción dependa también del pH del suelo.

La fracción coloidal de la muestra SP presenta el mayor contenido de materia orgánica (Tabla III.2.1). Esto puede deberse a la mayor cantidad de carbono orgánico en estas muestras, lo que incrementaría la estabilidad de las partículas

ricas en Fe [171]. La microscopía TEM y la espectroscopía μ XRF del SP indica la presencia de agregados con una fuerte correlación As/Fe, apoyando la adsorción del As(V) sobre oxohidróxidos de Fe, tal y como describen los resultados obtenidos por XAS.

2.3.3. Composición de la fracción coloidal dispersable y propiedades del suelo

La presencia de materia orgánica, un pH cercano al neutro y una baja fuerza iónica favorece la estabilidad coloidal [8, 123]. Por lo tanto las elevadas concentraciones coloidales del SP, se deben a la combinación del pH y el contenido orgánico y la baja conductividad eléctrica de las muestras de suelo recogidas en la zona de sedimentación [172]. Por el contrario, las fracciones coloidales dispersables de las muestras WP y RB2 presentan los menores contenidos de materia coloidal, probablemente debido al bajo pH y TOC. La elevada concentración de Ca en el WP también puede dificultar la liberación coloidal [173, 174]. La mayor concentración de Ca en la DCF de las muestras SS respecto a la del RB o la del SP, puede estar asociada a la formación de agregados en estos coloides (Figura III.2.10).

Se puede definir una concentración de As relativa como la concentración de As coloidal frente a la concentración inicial del suelo. Esta concentración de As relativa es mayor en el caso del RB (35%) que en las muestras SS o SP, lo cual puede deberse al menor tamaño de coloides determinado por AF4 (Figura III.2.9). El área superficial específica se relaciona con el tamaño de partícula y determina la capacidad de adsorción del coloide [2]. Esta tendencia no se observa para otros metales como el Ca, el Cu o el Zn debido a que la retención de los mismos en oxohidróxidos de Fe y en la fracción arcilla al pH de la muestra RB no se encuentra favorecida.

Los oxohidróxidos de Fe presentes en las DCF pueden haberse formado durante el proceso de lixiviación o pueden proceder de las muestras sólidas de partida. En la muestra SP, la precipitación de estos compuestos está favorecida por el pH casi neutro [172], debido también a que la solubilidad del Fe disminuye al incrementar el pH [175]. Debido al pH más ácido presente en el resto de muestras, estas fases de Fe y las fracciones arcilla se han movilizadas de los suelos de partida.

De manera general, las muestras con menor pH (WP y RB2) presentan concentraciones de Ca, Cu y Zn mayores en las fracciones disueltas que en las coloidales. El comportamiento contrario se da para las muestras con mayores pH, a excepción del Cu en el SP, el cual también se distribuye mayoritariamente en la fracción disuelta.

2.3.4. Implicaciones para el As y movilidad de los metales

El As está presente en la DCF de las muestras distribuidas a lo largo del cauce del arroyo, principalmente asociado a oxohidróxidos de Fe, mientras en las correspondientes DF no se detectaron concentraciones de As significativas. Las cantidades relativas de As asociado a la fracción coloidal varían desde el 1% al 35% del As total de partida, dependiendo de su pH, carbono total, fuerza iónica y tamaño coloidal, que determinan su reactividad superficial [25]. A pesar de estas diferencias y del distinto tamaño de las fases de Fe, la adsorción del As sobre estos compuestos se presenta en todos los casos, confirmando la elevada afinidad del As(V) sobre estos oxohidróxidos de Fe(III) [33] y su movilidad potencial. Es importante tener en cuenta que el transporte de metal(oid)es asociados a la materia orgánica depende en gran medida de las características químicas del agua [9, 25]. Como en este caso se ha empleado agua ultrapura en relación 1:10 (suelo/agua) sobre suelos secos, los resultados obtenidos en este estudio solamente pueden ser extrapolados a las precipitaciones naturales con un caudal determinado y que se produzcan sobre los suelos suficientemente secos. Sin embargo, la DCF puede ser representativa de las fracciones coloidales naturales generadas en estos suelos, indicando una movilización de elementos tóxicos significativa. Es necesario confirmar esta tendencia llevando a cabo ensayos de liberación de coloides "*in situ*", como los que se mostrarán en el capítulo 4 de esta Tesis Doctoral.

2.4. CONCLUSIONES

Mediante el empleo combinado del fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico acoplado a plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas se obtiene una distribución de tamaños de las fracciones coloidales dispersables de los suelos contaminados por antiguas actividades mineras. Sin

embargo, los lixiviados del residuo minero (WP) no pudieron ser determinados por esta técnica debido a la elevada acidez y fuerza iónica de los mismos, que afecta seriamente la viabilidad de la separación, debido a la mayor interacción con la membrana del canal de AF4.

Los resultados obtenidos en este capítulo indican que hasta una tercera parte del As total presente en los suelos contaminados por una antigua planta de procesamiento de tungsteno está asociada a la fracción coloidal dispersable de los mismos. Las condiciones de pH, carbono orgánico y concentración de Ca están íntimamente relacionadas con la estabilidad y la agregación de estos coloides y, por lo tanto, con su distribución de tamaños. Tan sólo se ha encontrado escorodita en las muestras del residuo minero (WP), lo que sugiere la disolución de este mineral a lo largo del cauce del arroyo. La persistente asociación del As con los oxohidróxidos de Fe en las fracciones coloidales dispersables del resto de muestras, refleja la gran afinidad de este metaloide sobre las fracciones coloidales dispersables de Fe independientemente del pH o del contenido en carbono orgánico, sugiriendo el papel importante de estas fracciones en la movilización y el transporte de As. La combinación de AF4-UV-Vis-ICP-MS y XAS proporciona una valiosa información referente al reparto de contaminantes en las fracciones coloidales y sobre la especiación de los mismos, lo que contribuye al incremento del conocimiento existente acerca de los procesos de contaminación de sistemas naturales por metal(oid)es.

3. ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN COLOIDAL MEDIANTE DETECCIÓN DE PARTÍCULAS INDIVIDUALES – ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO Y ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X PARA EL ESTUDIO DE LA LIBERACIÓN DE ARSÉNICO COLOIDAL DESDE MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES

Las nanopartículas naturales y los coloides juegan un papel importante como potenciales vectores de transporte de elementos tóxicos en sistemas naturales suelo-agua [125]. Al mismo tiempo, la descripción de los procesos involucrados en el transporte de estos elementos y su relevancia en su ciclo global se ha convertido un foco de investigación activo [25]. Sin embargo, el conocimiento global de los complejos procesos asociados a la movilización coloidal y al transporte de metales y metaloides es todavía escaso. Los modelos existentes sobre la descripción y la prevención de los procesos de contaminación por metales fallan cuando se aplican en condiciones naturales. La naturaleza de la asociación de dichos metales y metaloides sobre el coloide es, en general, difícil de discernir. Por otro lado, la identificación de las especies de estos elementos tóxicos asociados a coloides es un aspecto fundamental que debe ser más profundamente estudiado, siendo necesario combinar varias técnicas y metodologías analíticas con el objetivo de identificar y caracterizar estas fases coloidales, capaces de transportar elementos tóxicos.

El fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico es una técnica versátil que ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de coloides en el medio ambiente [126, 127, 137, 139, 152, 155, 166, 176]. Sin embargo, y como se pudo comprobar en el capítulo anterior, esta técnica se ve seriamente afectada por la fuerza iónica de la muestra analizada. Un incremento de la fuerza iónica apantalla la carga total de los coloides, reduciendo la repulsión efectiva entre el analito y la membrana de fraccionamiento [159], pudiendo impedir la separación de las especies de interés. Con el objetivo de solventar esta limitación se propone el empleo de la detección de partículas individuales mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (SP-ICP-MS). Esta técnica fue desarrollada hace poco más de 10 años por Degueldre y col. [81] y actualmente

permite la detección, la caracterización y la cuantificación de partículas individuales, permitiendo obtener información sobre la concentración en número y la distribución por tamaño de las mismas, a niveles de hasta unos pocos ng L^{-1} [86]. Esta metodología fue inicialmente aplicada a coloides sintéticos [84, 85], y en la actualidad, es habitualmente utilizada con nanopartículas sintéticas [86, 87]. Aunque algunos autores han aplicado SP-ICP-MS a fases coloidales [91-93], pocos son los que la han empleado para la determinación de coloides naturales, y hasta donde nuestro conocimiento abarca, ninguno ha empleado esta metodología para la caracterización de coloides de arsénico.

En este capítulo se va a evaluar la capacidad del SP-ICP-MS en combinación con la espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS) para la detección y caracterización en tamaños de coloides de arsénico.

3.1. FUNDAMENTOS DE LA DETECCIÓN DE PARTÍCULAS INDIVIDUALES – ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO

La detección de partículas individuales mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (SP-ICP-MS) se fundamenta en el empleo de suspensiones de partículas suficientemente diluidas y de frecuencias de adquisición de datos suficientemente altas. Con estas condiciones instrumentales se consigue que tan sólo una partícula sea medida en cada uno de los periodos de lectura. Si la velocidad de adquisición es demasiado baja o la concentración en número de las partículas demasiado alta, más de una partícula se verá involucrada en una única lectura, provocando medidas incorrectas [86]. Una vez en el plasma, la partícula es vaporizada, atomizada e ionizada, produciendo una nube de iones gaseosos, que deben ser detectados a lo largo de un único periodo de lectura, proporcionando una señal en forma de pulso. Bajo estas condiciones, la frecuencia de los pulsos es proporcional a la concentración en número de las partículas y la intensidad de cada pulso se relaciona con el número de átomos del elemento en la partícula, y por lo tanto con su masa, la cual puede proporcionar información sobre el tamaño de la partícula, si conocemos la composición, forma y densidad de las mismas [157, 177].

La base teórica de la detección de partículas individuales aplicada a ICP-MS fue descrita por Degueldre y col. [81, 83, 92] para suspensiones de coloides y

partículas introducidas de forma continua a través de los sistemas de nebulización habituales en ICP-MS. Cuando una disolución de analito M con una concentración en masa C^M es nebulizada en un ICP-MS, la señal producida en iones por unidad de tiempo, R , se puede expresar como:

$$R = \eta_{neb} \eta_{ion} \eta_{inter} \eta_{trans} Q_{sam} A \frac{N_{Av}}{M_M} C^M \quad \text{Ec. III.3.1}$$

donde η_{neb} y η_{ion} son los rendimientos de transporte del analito y de ionización respectivamente, η_{inter} es la fracción del analito extraída a través de la interfase del ICP-MS, η_{trans} el rendimiento de transmisión del espectrómetro de masas, Q_{sam} el caudal de introducción de la muestra, A la abundancia atómica del isótopo medido, N_{Av} el número de Avogadro y M_M la masa atómica del analito M.

La ecuación III.3.1 se puede reorganizar, de forma que se muestren las contribuciones del sistema de introducción de muestra ($K_{intr} = \eta_{neb} Q_{sam}$), del plasma y el espectrómetro ($K_{ICPMS} = \eta_{ion} \eta_{inter} \eta_{trans}$); y del elemento ($K_M = A N_{Av}/M_M$) [178]:

$$R = K_{intr} K_{ICPMS} K_M C^M \quad \text{Ec. III.3.2}$$

Para una suspensión de partículas esféricas y de composición homogénea, la concentración en masa de un elemento M, C^M , se puede expresar como:

$$C^M = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \rho X_p N_p \quad \text{Ec. III.3.3}$$

donde d es el diámetro de la partícula, ρ la densidad de la partícula, X_p la fracción en masa del elemento M en la partícula (con un valor igual a 1 en el caso de partículas metálicas) y N_p la concentración en número de partículas.

Con lo cual, la ecuación III.3.2 puede adaptarse para la determinación de suspensiones de partículas como:

$$R = K_{intr} K_{ICPMS} K_M K_p N_p \quad \text{Ec. III.3.4}$$

siendo R la señal media de las partículas nebulizadas y $K_p (= 4/3 \pi (d/2)^3 \rho X_p)$ el término que incluye las propiedades de las partículas.

Como se ha indicado previamente, esta metodología requiere el empleo de suspensiones suficientemente diluidas con el objetivo de detectar tan sólo una partícula por lectura. En estas condiciones, el flujo de partículas que alcanza el

plasma, Q_P , y por tanto, la frecuencia de partículas detectadas, f_P , se determina gracias a la primera contribución de la ecuación III.3.4, donde:

$$f_P = Q_P = \eta_{neb} Q_{sam} N_P \quad \text{Ec. III.3.5}$$

Si las determinaciones se realizan en función del tiempo, se registra un número determinado de lecturas durante el proceso de adquisición. Si las condiciones de adquisición son de un punto por pico espectral y de un barrido por lectura, la duración de cada lectura es igual al tiempo de estancia por isótopo, t_{dwell} . Bajo estas condiciones, y considerando que sólo se detecta una partícula para cada lectura individual ($\eta_{neb} Q_{sam} N_P t_{dwell} = 1$), el número total de iones contados por lectura y por partícula, r_P ($= K_{ICPMS} K_M K_P$), puede expresarse en función del diámetro de la partícula (ecuación III.3.6) o de la masa de elemento M en la partícula (ecuación III.3.7):

$$r_P = K_{ICPMS} K_M \frac{1}{6} \pi \rho X_P d^3 \quad \text{Ec. III.3.6}$$

$$r_P = K_{ICPMS} K_M m_P \quad \text{Ec. III.3.7}$$

Las ecuaciones III.3.5, III.3.6 y III.3.7 resumen los fundamentos de la detección de partículas individuales por ICP-MS. La información cuantitativa en número de partículas se basa en la relación lineal entre la frecuencia de pulsos y la concentración en número (ecuación III.3.5). Por otra parte, la intensidad de estos pulsos es proporcional al diámetro (ecuación III.3.6) o a la masa de la partícula (ecuación III.3.7).

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1. Estándares empleados

Se preparó un estándar de scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sintética siguiendo el método descrito por Hsu y Sikora [179] con algunas modificaciones propuestas por Voegelin y col. [180]. Treinta mililitros de KH_2AsO_4 0.5 M (*Merck chemicals*) se mezclaron con 50 mL de HCl 1 M y 100 mL de agua ultrapura. Posteriormente se adicionó a la mezcla 20 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M (*Merck chemicals*). Finalmente se permitió el crecimiento de los cristales de scorodita durante 9 días a 90 °C de temperatura. La presencia de scorodita se confirmó llevando a cabo un análisis de difracción de rayos-X sobre la muestra sintética.

Con la finalidad de determinar los tamaños de partícula mediante SP-ICP-MS se empleó un estándar de nanopartículas de oro (RM 8013, *National Institute of Standards and Technology*, USA) con un tamaño nominal de 60 nm y KH_2AsO_4 (*Merck chemicals*) de concentraciones 20, 40, 60 y 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ como patrones de As disuelto. Todos los productos químicos empleados son de grado analítico o superior. Se empleó agua ultrapura (18 $\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$, *Milli-Q Advantage*) en todas las diluciones y disoluciones.

3.2.2. Fracciones coloidales: aislamiento, ultrafiltración y cuantificación

Para este estudio se utilizó el residuo minero (WP) de Guadalix de la Sierra (En el anexo A1.1 se presenta una descripción más completa de la zona de estudio). Se pesaron 4 gramos de muestra WP (por duplicado para cada condición estudiada) en tubos de polipropileno, adicionando posteriormente 40 mL de $\text{KCl } 10^{-3}\text{ M}$. Se llevaron a cabo cuatro ensayos de lixiviación con diferentes condiciones de tiempo de lixiviación y de pH de la disolución de $\text{KCl } 10^{-3}\text{ M}$: i) $t = 6\text{ h}$, pH 6; ii) $t = 24\text{ h}$, pH 3; iii) $t = 168\text{ h}$, pH 3; iv) $t = 168\text{ h}$, pH 6. Durante esta etapa se comprobó el pH de los lixiviados cada 6 horas al principio y cada 24 horas a partir del segundo día de lixiviación, ajustándolo con $\text{HNO}_3\text{ } 0.1\text{ M}$ o $\text{KOH } 0.1\text{ M}$ siempre y cuando fuera necesario. Posteriormente se aisló la fracción coloidal dispersable ($\text{DCF} \leq 1000\text{ nm}$) de cada una de las cuatro muestras por centrifugación (800 rpm durante 11 min), tal y como se describió previamente en el apartado III.2.1.4 (capítulo 2).

Las fracciones coloidales dispersables de las cuatro muestras se emplearon para: 1) detección de partículas coloidales individuales mediante plasma de acoplamiento inductivo (SP-ICP-MS), 2) análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM), 3) determinación de la composición de As y Fe por ICP-MS, tras digestión asistida por microondas de las DCF [111] (ver anexo A5.2) y 4) especiación de la fracción coloidal (CF) tras ultrafiltrar las DCF. En este caso se llevaron a cabo dos procedimientos de ultrafiltración diferentes, el primero a través de membranas de 3 kDa ($\approx 1\text{-}2\text{ nm}$) para cuantificar la concentración de As en la fracción disuelta (DF) y compararla con la concentración de As en la DCF; y otra a través de membrana de 100 kDa ($\approx 10\text{ nm}$) para aislar la fracción coloidal (CF, 1000-10 nm) sobre dichas membranas de poliéter sulfona (PES). Tanto la fracción

disuelta como la fracción coloidal dispersable se analizaron en modo estándar por ICP-MS (Tabla III.3.1). En la Figura III.3.1 se resumen todos los procesos llevados a cabo sobre las muestras medioambientales.

Tabla III.3.1. *Parámetros instrumentales y de adquisición de datos en las medidas llevadas a cabo por ICP-MS*

Parámetros instrumentales del ICP-MS		
Potencia de radiofrecuencia	1200 W	
Flujo de Argón		
Plasma	15 L min ⁻¹	
Auxiliar	1.2 L min ⁻¹	
Nebulizador	1.0 L min ⁻¹	
Caudal de aspiración de la muestra	1.0 mL min ⁻¹	
Parámetros de adquisición de datos		
<i>Modo de medida</i>	<i>Estándar</i>	<i>Detección individual</i>
Puntos por pico espectral	1	1
Número de barridos	20	1
Tiempo de estancia por isótopo	50 ms	5 ms
Lecturas por replica	1	12000
Tiempo de asentamiento del cuádrupolo	3 ms	3 ms
Tiempo total de adquisición	1 s	60 s

Muestras WP

Lixiviación

t = 6 h, pH 6

t = 24 h, pH 3

t = 168 h, pH 3

t = 168 h, pH 6

Centrifugación

4 g muestra +
40 mL KCl 10⁻³ M

ω: 800 rpm
t: 10 min

sobrenadante

DCF
< 1000 nm

SP-ICP-MS

diluido: 50 μg As L⁻¹
sonicado

TEM

ICP-MS

Ultrafiltración 1

ω = 9000 rpm
t = 15 min

DF
< 1 - 2 nm

Ultrafiltración 2

ω = 5000 rpm
t = 15 min

CF
1000-10 nm

EXAFS

Figura III.3.1. *Procedimiento seguido para la obtención y posterior caracterización de la fracción coloidal y disuelta de la muestra WP.*

3.2.3. Determinación de tamaños mediante SP-ICP-MS

Para la determinación de tamaños se empleó el procedimiento descrito por Pace y col. [181] basado en el uso de patrones disueltos del analito para determinar la masa de analito por partícula y, a partir de este dato, el tamaño de partícula. Este procedimiento asume que, una vez en el plasma, el analito en la disolución patrón y en las partículas se comporta de la misma manera. La masa de analito medida durante un periodo de lectura t_{dwell} (m_{dis}) a partir de una disolución de analito de concentración en masa C^M viene dada por:

$$m_{dis} = \eta_{neb} Q_{sam} t_{dwell} C^M \quad \text{Ec. III.3.8}$$

Si la ecuación III.3.2 anteriormente descrita se expresa en cuentas se obtiene:

$$r_{dis} = \eta_{neb} Q_{sam} t_{dwell} K_{ICPMS} K_M C^M \quad \text{Ec. III.3.9}$$

Y sustituyendo la ecuación III.3.8 en la ecuación III.3.9 se obtiene la ecuación siguiente, análoga a la ecuación III.3.7:

$$r_{dis} = K_{ICPMS} K_M m_{dis} \quad \text{Ec. III.3.10}$$

Por lo tanto, a partir de una calibración llevada a cabo con patrones disueltos de un elemento determinado (ecuación III.3.9), conocido el factor K_M , el tiempo de estancia por isótopo t_{dwell} , el caudal de introducción de la muestra (Q_{sam}) y el rendimiento de transporte del analito (η_{neb}), se puede estimar el factor K_{ICPMS} , que permite establecer la relación entre la intensidad de pulso y la masa de elemento por partícula, correspondiente a la ecuación III.3.7. El rendimiento de transporte del analito se calcula utilizando una suspensión de partículas de concentración en número conocida, en este caso preparada a partir del material de referencia NIST RM 8013 (nanopartículas de oro de 60 nm). Este rendimiento se define como la relación entre partículas detectadas con respecto al número de partículas nebulizadas. Una vez determinado el término K_{ICPMS} de la ecuación III.3.7, se puede determinar la masa de analito por partícula a partir de la intensidad del pulso generado por dicha partícula. Conocida la composición, forma y densidad de la partícula, la ecuación III.3.7 puede expresarse en función del tamaño de la

partícula, como en el caso comentado anteriormente para partículas esféricas (Ec. III.3.6).

Las medidas de las muestras mediante SP-ICP-MS se llevaron a cabo utilizando los parámetros indicados en la Tabla III.3.1. Los datos generados por el software del ICP-MS (*ELAN instrument software version 3.3*) fueron importados como archivos delimitados por comas a una hoja de cálculo Excel (*Microsoft*). Los resultados fueron posteriormente procesados con la ayuda del propio Excel o con el software de análisis de datos Origin 8.0 (*OriginLab corporation*). La gráfica del número de pulsos frente a la intensidad de los pulsos fue representada como histograma antes de llevar a cabo el ajuste sobre distribuciones de Poisson o logarítmica normal.

3.2.4. Espectroscopía de absorción de rayos X

Las fracciones coloidales (CF, 1000-10 nm) de las muestras, depositadas sobre las membranas de ultrafiltración de 100 kDa se midieron por espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) sobre la transición electrónica K tanto del As como del Fe (anexo A2.1.1). Entre 2 y 4 membranas fueron apiladas y sujetas con cinta de Kapton® sobre portas de poliéter éter-cetona (PEEK). Los espectros EXAFS fueron medidos en la línea 25A (Spline) del sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia) a temperatura ambiente. La instrumentación y las condiciones de los espectros medidos son los mismos que se indicaron previamente en el apartado III.2.1.4 del capítulo 2. Los espectros replicados (entre 10-12 medidas por muestra) se promediaron y se analizaron mediante combinación lineal de espectros (LCF) con el programa Athena (software Demeter [112]). Adicionalmente, los EXAFS de As se analizaron de nuevo por ajuste esfera a esfera ("shell-by-shell") en el rango- $k = 2.0$ hasta $10-12.5 \text{ \AA}^{-1}$ (para el Fe y el As, respectivamente), empleando para ello el programa FEFF 8.2 [147]. En el anexo A2 se muestran más detalles sobre el procedimiento de medida y la biblioteca de patrones de As y de Fe empleada.

3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión

Las distintas DCF de las muestras WP se midieron con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEM-2100 (*JEOL Ltd.*), con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado. Ver anexo A4.3 para más detalles.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Movilización de As en forma particulada

En este trabajo se estudió la movilización de As coloidal bajo cuatro condiciones diferentes de lixiviación: 1) pH 3 – 24 horas, 2) pH 3 – 168 horas, 3) pH 6 – 6 horas y 4) pH 6 – 168 horas. Estas condiciones de lixiviación se seleccionaron teniendo en cuenta la naturaleza de la fracción coloidal y las investigaciones previas existentes en la bibliografía.

A partir de los resultados obtenidos por espectroscopía de absorción de rayos X sobre la lixiviación 24 horas de la muestra del residuo (WP) con agua ultrapura (Tablas III.2.7 y Tabla III.2.8 del capítulo 2), cabe esperar que esta fracción coloidal esté mayoritariamente compuesta por partículas de scorodita. Paktunc y Bruggeman [115] sugirieron un comportamiento distinto de disolución según el pH empleado, el tiempo de lixiviación y el tamaño de las partículas de scorodita. Según ellos, la scorodita nanocristalina se disolvía de manera incongruente sólo a un pH menor que 3, mientras que la scorodita de mayor tamaño se disolvía de manera incongruente en todo el rango de pH estudiado (2-8). Estos autores también indicaron que la solubilidad de la scorodita es máxima a pH extremos (menor de 2 o mayor de 6). Al mismo tiempo, Bluteau y Demopoulos [182] indicaron que la disolución de scorodita ha demostrado ser bastante lenta cinéticamente, y que no se deben extraer conclusiones de ensayos con tiempos de lixiviación relativamente bajos. Las conclusiones alcanzadas por estos autores sugieren la necesidad de llevar a cabo ensayos de lixiviación a tiempos cortos (6 y 24 h) y a tiempos largos (168 h), así como a dos pH diferentes (3 y 6), con el objetivo de evaluar si algún tipo de lixiviación provoca una mayor disolución de scorodita y, por ende, se detectan menos partículas de scorodita, o de menor tamaño, en la fracción coloidal dispersable de las mismas. Se empleó KCl 10^{-3} M como agente lixivante para tratar de simular una condiciones más cercanas a los

cauces y arroyos naturales con un nivel base de fuerza iónica, más difícilmente extrapolable en el caso del agua ultrapura.

La concentración de As y Fe de las fracciones coloidales dispersables aisladas de las muestras del residuo minero se presentan en la Tabla III.3.2. Destaca la importante concentración de As movilizada desde el residuo en las cuatro condiciones de lixiviación propuestas. La relación molar As/Fe permanece prácticamente constante en la fracción coloidal para todos los pH y tiempos de lixiviado, con un rango de valores entre 0.8-0.9 en la mayoría de los casos. Esta relación molar cercana a la unidad apoya la presencia mayoritaria de scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) coloidal, que es además la fase mineral mayoritaria en el residuo minero sólido (Tabla III.2.1, capítulo 2).

Tabla III.3.2. Concentración de As y Fe de las fracciones coloidales dispersables (DCF, ≤ 1000 nm) de las muestras estudiadas (\pm desviación estándar, $n=4$)

Muestras		As	Fe	As/Fe ^a
pH	tiempo	(mg L ⁻¹)		
3	24 h	2.74 ± 0.12	3.94 ± 0.11	0.92
3	168 h	2.84±0.07	3.37 ± 0.14	0.90
6	6 h	4.38 ± 0.18	3.67 ± 0.32	0.89
6	168 h	3.39±0.07	2.15 ± 0.14	0.93

^a Relación molar As/Fe de la fracción coloidal dispersable (DCF)

Las fracciones disueltas ($< 1-2$ nm) de las muestras coloidales fueron analizadas también por ICP-MS y los resultados se compararon con las concentraciones mostradas en la Tabla III.3.2. También se midieron por ICP-MS un estándar de scorodita sintética y una disolución 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de KH_2AsO_4 , tras ser sometidas al mismo procedimiento de ultrafiltración descrito. Los resultados mostrados en la Tabla III.3.3 para las disoluciones de KH_2AsO_4 confirman la validez del procedimiento de ultrafiltración, al recuperar cuantitativamente el As(V) disuelto. Por otro lado, se confirma que la mayor parte del As de las fracciones coloidales dispersables estudiadas y de la scorodita sintética se encuentra en la fase coloidal y que tiene sentido evaluar estas muestras por SP-ICP-MS.

Tabla III.3.3. Porcentaje de arsénico coloidal en muestras y estándares medido por ICP-MS ($n=3$)^a

Muestra	As coloidal (%)
KH ₂ AsO ₄ , pH 3	0.3 ± 0.5
KH ₂ AsO ₄ , pH 6	1.0 ± 0.9
Escorodita sintética, pH 3	91 ± 1
Escorodita sintética, pH 6	91 ± 2
DCF, pH 3 – 24 h	89 ± 2
DCF, pH 3 – 168 h	86 ± 3
DCF, pH 6 – 6 h	93 ± 1
DCF, pH 6 – 168h	72 ± 3

^a Calculado como la diferencia entre la concentración de As medida por ICP-MS antes y después de las ultrafiltraciones a través de membrana de 3 kDa, \pm desviación estándar de tres medidas replicadas

3.3.2. Análisis de partículas coloidales de As mediante SP-ICP-MS

El análisis de las fracciones coloidales dispersables mediante SP-ICP-MS permite obtener barridos de tiempo como los que se muestran en la Figura III.3.2.a, consistentes en una línea base correspondiente a una señal de fondo, a la que puede contribuir la presencia de arsénico disuelto, y una serie de pulsos, correspondientes a las partículas individuales. Estos barridos se transforman en histogramas que representan el número de pulsos frente a la intensidad de los mismos (Figura III.3.2.b), que a su vez se pueden transformar en histogramas que representen distribuciones de partículas en función de su contenido en As (Figura III.3.2.c). El histograma III.3.2.b muestra una distribución debida a la suma de la señal de fondo y del As disuelto (línea roja) y la contribución de As en forma de partículas (línea amarilla). El solapamiento de ambas distribuciones se debe a que el contenido de As en parte de las partículas se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica, como comentaremos a continuación.

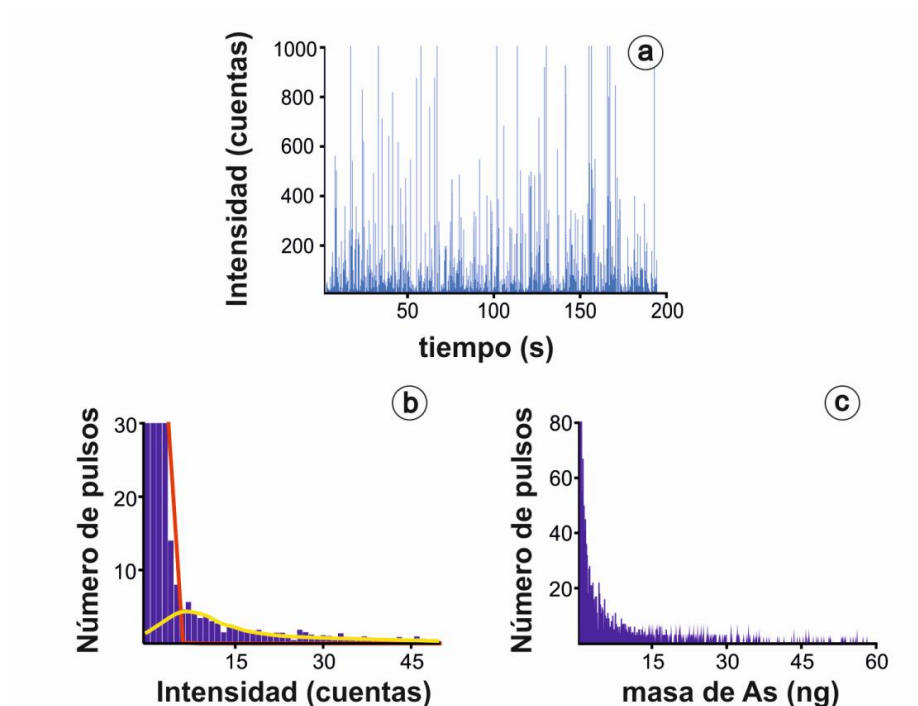


Figura III.3.2. (a) Barrido de tiempo del isótopo ^{75}As en función del tiempo de para una fracción coloidal dispersable del WP. (b) Histograma de la representación anterior con zoom en la zona de interés, donde se observa la contribución del As disuelto más el nivel de fondo (línea roja) y de los coloides de As (línea amarilla). (c) Histograma de la distribución de partículas en función de la masa de As por partícula.

El límite de detección en masa (LOD_M) en SP-ICP-MS se relaciona con la capacidad de una partícula de producir un pulso con un número de cuentas igual a tres veces la desviación estándar de la señal de fondo [177]. Este límite depende básicamente de la intensidad de la señal de fondo, así como de la eficiencia en la transmisión del paquete de iones generado para cada partícula en el espectrómetro y del rendimiento de ionización, siendo independiente del rendimiento de nebulización. Empleando agua ultrapura y trabajando con un t_{dwell} de 5 ms se calculó un LOD_M de 0.64 ng de As por partícula. La Figura III.3.2.c representa la distribución de partículas detectables en función de la masa de As por partícula (< 0.64 ng).

Determinada la masa de elemento por partícula es posible determinar el tamaño de las partículas si se conoce la composición química, la forma y la densidad de las mismas. Tal y como se describe en el siguiente apartado, los análisis mediante XAS confirmaron la movilización del As en forma de partículas de scorodita, lo cual permite convertir las distribuciones de masa de As por partícula en distribuciones de tamaños de partículas de scorodita. La scorodita presenta una estructura ortorrómbica (Figura III.3.3), correspondiente a octaedros de FeO_6 que comparten los oxígenos con tetraedros de AsO_4 formando una red tridimensional. Por lo tanto, en lugar de emplear la ecuación III.3.3 para partículas esféricas, se definió una ecuación que relacionase una arista de la scorodita ortorrómbica (e), con el número de moléculas de scorodita (N_s).

$$N_s = \frac{\sqrt{2}}{3} e^3 \rho \frac{N_{Av}}{M_s} 10^{-21} \quad \text{Ec. III.3.11}$$

donde ρ es la densidad de la scorodita (3.27 g cm^{-3}), N_{Av} es el número de Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) y M_s es la masa atómica de la scorodita ($230.79 \text{ g mol}^{-1}$)

Como las aristas de la scorodita no son exactamente iguales, se define una longitud promedio de la arista de scorodita, para representar las distribuciones halladas por SP-ICP-MS en función del valor promedio de esta arista en nanómetros. Aplicando la ecuación III.3.11 al límite de detección en masa, se calculó un límite de detección en tamaño (LOD_s) de 117 nm, que corresponde a la partícula más pequeña de scorodita que puede detectarse mediante el método propuesto.

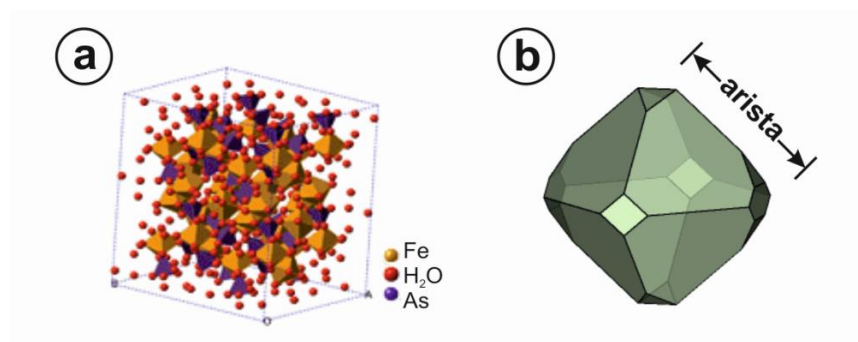


Figura III.3.3. (a) Estructura molecular de la scorodita [183]. (b) Modelo ortorrómbico de la scorodita en donde se indica la arista promedio (*e*) que se medirá por SP-ICP-MS.

En la Figura III.3.4 se recogen las distribuciones en tamaño de partículas de scorodita para los distintos experimentos realizados. La obtención de un histograma similar para la scorodita sintética (III.3.4.a) confirma la viabilidad de la técnica para la detección de la scorodita coloidal. A partir de las medidas SP-ICP-MS, junto con la identificación de la especie química de As proporcionada por XAS, ha sido posible determinar que el As se movilizó a partir del residuo minero WP en forma de partículas de scorodita, con tamaños de hasta 300-350 nm para tiempos de lixiviación inferiores a 24 horas. Estos tamaños son inferiores a 250-300 nm para tiempos de lixiviación de 7 días, lo cual justificaría la mayor disolución de scorodita con el tiempo, al menos a pH 6. Al no poder obtener las distribuciones completas, debido a las limitaciones expuestas anteriormente, no fue posible obtener información cuantitativa para corroborar estas conclusiones.

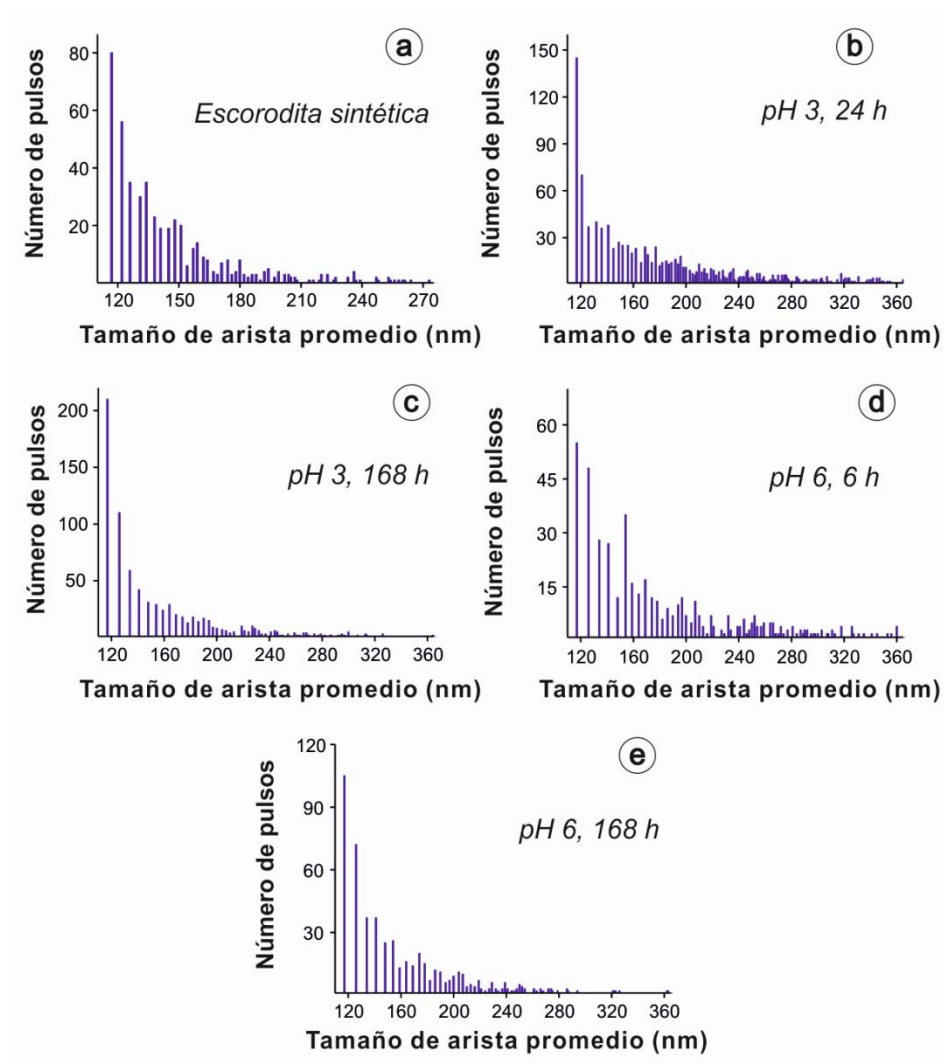


Figura III.3.4. Histogramas obtenidos tras los análisis SP-ICP-MS de: (a) Escorodita sintética, (b) DCF, pH 3 – 24 h, (c) DCF, pH 3 – 168 h, (d) DCF, pH 6 – 6 h y (e) DCF, pH 6 – 168 h.

3.3.3. Especiación de As en la fracción coloidal mediante XAS

La identidad de los coloides de arsénico movilizados en función del tiempo y el pH a partir de la muestra del residuo minero (WP) se realizó por espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS). Para tal fin, se adquirieron los espectros EXAFS de la fracción coloidal (CF) de tres de las cuatro muestras estudiadas, analizándose posteriormente por combinación lineal de espectros (LCF) y por ajuste esfera a esfera. En la Tabla III.3.4 y en la Figura III.3.5 se muestran los resultados obtenidos por LCF. Estos ajustes indican la prevalencia de la scorodita, sobre todo durante los primeros tiempos de lixiviado. La presencia complementaria de As(V) adsorbido sobre ferrihidrita se entiende desde el punto de vista de que los procesos de disolución de la scorodita provocan la formación de fases amorfas de Fe, dentro de las cuales las fases de ferrihidrita nanométrica se encuentran favorecidas cinéticamente, mostrando además una gran afinidad por el As(V) [28]. Sin embargo, estas fases cinéticamente favorables no son las más favorecidas termodinámicamente y tienden a transformarse en hematita o goethita, que son mucho más estables por presentar una estructura más cristalina [184], como se comprueba con los resultados de la combinación lineal de los EXAFS de Fe.

Con el objetivo de confirmar los resultados obtenidos por LCF, se llevó a cabo un segundo ajuste de los resultados mediante la aproximación esfera a esfera (Shell-by-shell), comparándolos directamente con los modelos teóricos de la scorodita descritos por Kitahama y col. [185]. Los resultados de dichos ajustes (Tabla III.3.5) muestran distancias de enlace y entornos moleculares en línea con la molécula de scorodita [186, 187], tanto en el caso del As como en el caso del Fe.

Tabla III.3.4. Combinación lineal de espectros (LCF) para los EXAFS de As y de Fe

As EXAFS ^a					
CF	Escorodita ^b	As(V)- ferrihidrita ^c	Total (%) ^d	Factor R ^e	χ^2 red. ^f
pH 3 168 h	65.0	35.7	100.7	0.0285	0.7373
pH 6 6 h	82.8	17.4	100.2	0.0248	0.8285
pH 6 168 h	79.1	21.5	100.6	0.0225	0.6650
Fe EXAFS ^a					
CF	Escorodita ^b	Hematita ^g	Total (%) ^d	Factor R ^e	χ^2 red. ^f
pH 3 168 h	84.2	15.5	99.7	0.0750	0.9091
pH 6 6 h	87.6	12.4	100.0	0.0556	0.6724
pH 6 168 h	84.3	15.8	100.1	0.0636	0.7342

^a La LCF de las fracción coloidales (CF, 1000-10 nm) se determinó en los siguientes rangos: As EXAFS: 2-12 Å y Fe EXAFS: 2-10 Å

^b Estándar de escorodita [FeAsO₄·2H₂O], proporcionado por Savage y col. [49]

^c Estándar de As(V) adsorbido sobre ferrihidrita [Fe₅O₈H·4H₂O], proporcionado por Root y col. [108]

^d Suma de todos los porcentajes calculados por LCF

^e Suma normalizada del cuadrado de los residuales obtenidos en el ajuste [$R = \sum(\text{valores-ajuste})^2 / \sum \text{valores}^2$]

^f La bondad del ajuste se evalúa con el estadístico χ^2 reducido [= (factor F) / (no. de puntos - no. de variables)]

^g Estándar de hematita [α -Fe₂O₃], proporcionado por O'Day y col. [34]

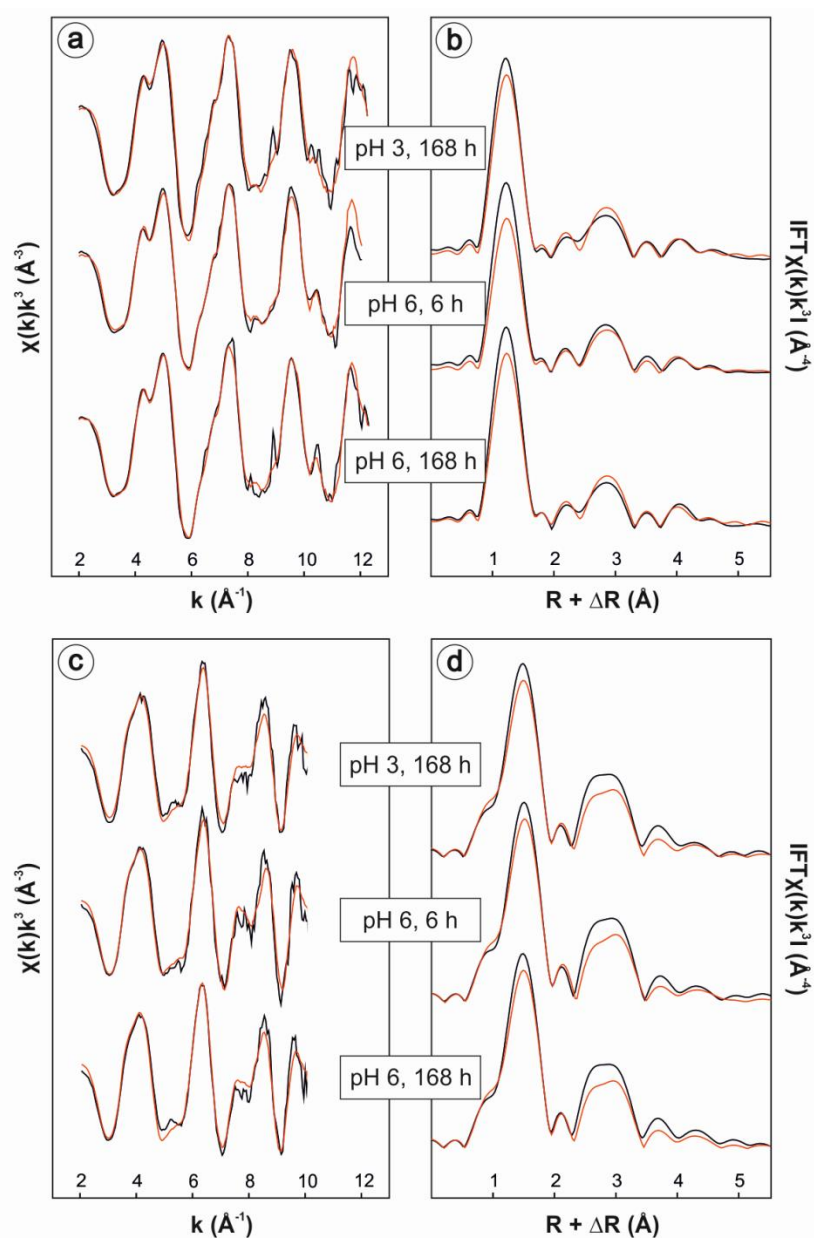


Figura III.3.5. Espectros EXAFS del As (a) y sus correspondientes transformadas de Fourier (b) de las fracciones coloidales dispersables con las distintas condiciones estudiadas. Espectros EXAFS del Fe (c) y sus correspondientes transformadas de Fourier (d) de las fracciones coloidales dispersables. Los datos experimentales se representan con línea negra y los ajustes obtenidos por combinación lineal de espectros (LCF) se representan con línea roja. Los parámetros obtenidos por LCF se muestran en la Tabla III.3.4.

Tabla III.3.5. Resultados del ajuste esfera a esfera (Shell-by-shell) de los espectros EXAFS tanto del As como del Fe obtenidos para las fracciones coloidales (1000-10 nm) de las muestras WP ^a

Parámetros de ajuste para el As ^b								
Coloide	Path	N ^c	R ^d (Å)	S₀^{2e}	σ^{2f} (Å²)	ΔE ^g (eV)	Factor R ^h	γ² red. ⁱ
pH 3 168 h	As-O	4	1.70	1.05	0.0025	4.33	0.042	2.37 x
	As-Fe	2	3.36	1.05	0.0044			10 ⁷
	MS1 ^j	12	3.11	1.05	0.0100			
pH 6 6 h	As-O	4	1.69	1.05	0.0018	4.17	0.040	1.49 x
	As-Fe	2	3.36	1.05	0.0023			10 ⁷
	MS1 ^j	12	3.08	1.05	0.0065			
pH 6 168 h	As-O	4	1.69	1.05	0.0017	4.34	0.047	0.76 x
	As-Fe	2	3.36	1.05	0.0035			10 ⁷
	MS1 ^j	12	3.09	1.05	0.0073			
Parámetros de ajuste para el Fe ^b								
Coloide	Path	N ^c	R ^d (Å)	S₀^{2e}	σ^{2f} (Å²)	ΔE ^g (eV)	Factor R ^h	γ² red. ⁱ
pH 3 168 h	Fe-O	6	1.98	1.05	0.0078	- 4.05	0.038	0.84 x
	Fe-As	4	3.33	1.05	0.0068			10 ⁶
	MS2 ^k	24	3.44	1.05	0.0078			
pH 6 6 h	Fe-O	6	1.98	1.05	0.0080	- 3.69	0.028	1.52 x
	Fe-As	4	3.34	1.05	0.0072			10 ⁶
	MS2 ^k	24	3.45	1.05	0.0081			
pH 6 168 h	Fe-O	6	1.98	1.05	0.0080	- 4.08	0.026	2.13 x
	Fe-As	4	3.33	1.05	0.0071			10 ⁶
	MS2 ^k	24	3.43	1.05	0.0081			

^a Los 'paths' de dispersión simples y múltiples de la estructura de la scorodita [185] fueron calculados por el software FEFF 8.2 [147]

^b El ajuste esfera a esfera se llevó a cabo en el rango 2.5-10.5 Å tanto en el caso del As como en el caso del Fe

^c Degeneración (número de coordinación en caso de paths de dispersión simple), los valores en negrita se mantuvieron fijas durante el ajuste

^d Longitud media del path (distancia interatómica en caso de paths de dispersión simple). Las incertidumbres típicas calculadas para estos paths son: As-O ± 0.013-0.015 Å, As-Fe ± 0.033-0.037 Å, Fe-O ± 0.013-0.016 Å

^e Factor de amplitud corregido, fijado al mismo valor para todos los paths en cada ajuste específico

^f Parámetro de Debye-Waller. Las incertidumbres típicas calculadas para estos paths son: As-O ± 0.0010-0.0016 Å², As-Fe ± 0.0032-0.0040 Å², Fe-O ± 0.0017-0.0022 Å²

^g Variación de energía, fijado al mismo valor para todos los paths en cada ajuste específico. La incertidumbre específica de este valor es menor de ± 1.2 eV

^h Suma normalizada de los cuadrados de los residuales del ajuste ($R = \sum(\text{valores-ajuste})^2 / \sum \text{valores}^2$)

ⁱ γ_2 reducido [188]

^j MS1 = Path As-O-O triangular en el tetraedro de As(V), degeneración = 12

^k MS2 = Path Fe-O-O triangular en el tetraedro de Fe(III), degeneración = 24

Si bien es cierto que las distintas condiciones de pH y tiempo de lixiviación pueden afectar a la mayor o menor disolución de la scorodita y, por ende, a la disponibilidad de partículas de scorodita en la fracción coloidal dispersable, la especiación de As y Fe hallada en la fracción coloidal del residuo minero indica que la naturaleza de las partículas de scorodita no se ve afectada por las condiciones de lixiviación propuestas.

3.3.4. Confirmación de resultados por microscopía electrónica de transmisión

La confirmación de los tamaños de partícula de scorodita obtenidos por SP-ICP-MS se llevó a cabo mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura III.3.6 se observan las imágenes tomadas para cada una de las cuatro fracciones coloidales dispersables de interés. En cada una de ellas se detectan partículas ortorrómbicas con una relación molar As/Fe \approx 1 detectada por la sonda EDS. Empleando el software "Image J" de tratamiento de imágenes [189], se observaron aristas de scorodita de tamaños mayores y menores de 117 nm para cada una de las muestras analizadas. Esto confirma la información de tamaños obtenida mediante SP-ICP-MS (Figura III.3.4) en las cuales se detectaron partículas de scorodita en el rango de tamaños 117-360 nm, no pudiendo detectarse partículas de menor tamaño debido al límite de detección de la técnica, pero tampoco partículas de mayor tamaño.

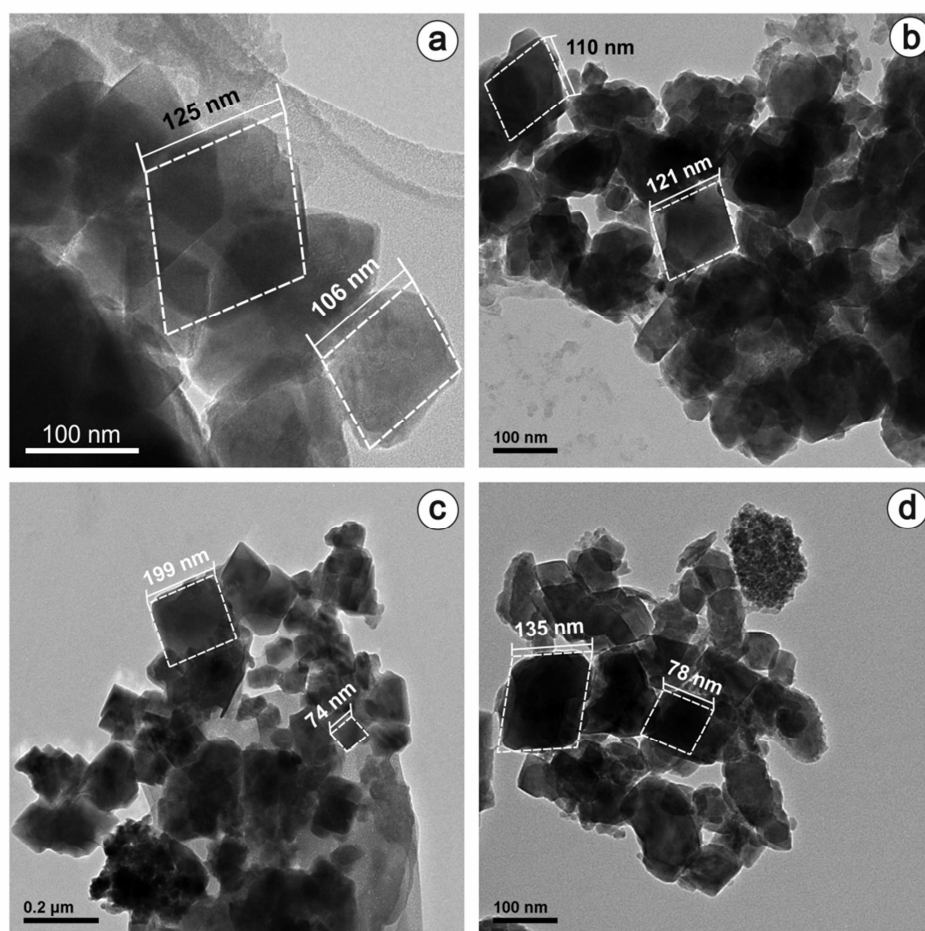


Figura III.3.6. Imágenes tomadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) sobre las fracciones coloidales dispersables de las muestras lixiviadas con las siguientes condiciones: (a) pH 3 – 24 h, (b) pH 3 – 168 h, (c) pH 6 – 6 h y (d) pH 6 – 168 h. Los rectángulos con línea discontinúa indican coloides de scorodita (relación molar As/Fe \approx 1) con tamaños menores y mayores del correspondiente límite de detección de la técnica ($LOD_s = 117$ nm).

3.4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha aplicado un procedimiento combinado de detección de partículas individuales mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo y espectroscopía de absorción de rayos X, que nos permite: i) detectar directamente partículas coloidales de As movilizadas por lixiviación de una muestra del residuo minero WP, ii) identificar dichas partículas

coloidales como partículas de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) tras obtener la especiación de As y Fe por espectroscopía de absorción de rayos X, iii) asignar una distribución de las mismas en función de la masa de As, iv) realizar una estimación de tamaños de las partículas de escorodita de hasta 300-350 nm.

A diferencia de la técnica de fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico (AF4-ICP-MS), utilizada en el capítulo 2, el SP-ICP-MS ha permitido obtener información sobre los tamaños de partículas coloidales en muestras con elevada fuerza iónica, como es el caso del residuo minero WP. Por otro lado, la técnica SP-ICP-MS es susceptible de ser utilizada directamente con suspensiones de coloides muy diluidas, presentando una mayor sensibilidad en concentración que la técnica acoplada AF4-ICP-MS. Estas prestaciones convierten a la técnica SP-ICP-MS en una herramienta prometedora para la detección y caracterización de coloides naturales.

4. MOVILIZACIÓN DE ARSÉNICO COLOIDAL POR ESCORRENTÍA SUPERFICIAL DESDE SUELOS AFECTADOS POR RESIDUOS MINEROS

Cuando los residuos que se generan como resultado de la minería quedan expuestos a condiciones ambientales, el agua de lluvia provoca la aparición de drenajes ácidos de mina (AMD) caracterizados por un pH muy ácido y un alto contenido en elementos tóxicos, entre ellos el arsénico (As). La oxidación de Fe(II) y la posterior precipitación de Fe(III) en AMD neutralizados puede llevar a la formación de fases coloidales capaces de transportar As [101]. Debido a sus propiedades físico-químicas, estos coloides pueden permanecer en suspensiones acuosas por largos periodos de tiempo y actuar como portadores de metales y metaloides poco solubles en ambientes superficiales y subsuperficiales [125]. La afinidad del As por el Fe(III) coloidal y la importancia de estas partículas coloidales en su movilización en el medioambiente ha sido ampliamente documentada [28, 190]. Por ejemplo, Grosbois y col. [191] identificaron distintos portadores de As en diferentes proporciones según el ciclo hidrológico del río de drenaje de una antigua planta de procesamiento de oro en Francia. Además, los coloides y los contaminantes asociados que se movilizan por efecto de la lluvia en cursos de agua temporales, pueden ser transportados rápidamente en el sistema suelo-agua con una mínima interacción con la matriz del suelo [192]. De manera general, el impacto de la escorrentía superficial en comparación con el de la infiltración a través del suelo en el proceso global de movilización de As puede variar en función de la intensidad y la duración de la lluvia y de aspectos locales como son la vegetación o la topografía del suelo. De igual forma, otros factores como las propiedades físicas del suelo o las condiciones de flujo hídrico que se producen a través de los mismos, pueden tener también una influencia notable en la difusión de As en el sistema suelo-agua. Independientemente del modo de transporte de los coloides, la naturaleza y la estabilidad de las fases coloidales de As que puedan estar actuando en este proceso de contaminación deben ser evaluadas debido a que afectan a la liberación de As a partir de residuos mineros.

Los experimentos de simulación de lluvia permiten controlar la intensidad y la duración de la lluvia aplicada, minimizando la variabilidad asociada a la precipitación natural que aumenta la complejidad de las investigaciones que se llevan a cabo en condiciones reales [193]. La lluvia simulada se ha empleado para evaluar la contaminación por metales pesados en zonas urbanas [194], aunque se han llevado a cabo pocos estudios con estas técnicas para estudiar el papel de la escorrentía en la contaminación del suelo en condiciones naturales [195]. Sin embargo, y hasta donde nuestro conocimiento abarca, no se ha llevado a cabo ningún estudio específico de caracterización y especiación del complejo metal(oide)-coloide transportado por escorrentía superficial en suelos afectados por antiguos residuos mineros. El uso complementario de métodos espectroscópicos y de fraccionamiento en flujo permite obtener información referente a la composición elemental de coloides en función de su tamaño, a la naturaleza de la fase coloidal portadora y a la especiación de los metal(oid)es asociados.

El trabajo realizado en capítulos previos ha permitido definir la dispersión y la distribución en fase sólida del As en suelos y sedimentos incluso en profundidad, y determinar la distribución por tamaños y la especiación química de As y Fe asociados a los coloides que se generan como consecuencia de la lixiviación de dichas muestras en condiciones de laboratorio. El objetivo de este capítulo es estudiar la movilización del As coloidal en la escorrentía superficial generada por lluvia simulada de alta intensidad en las mismas zonas estudiadas, aportando una visión más completa del proceso de contaminación por As mediado por coloides.

4.1. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1.1. Descripción de la zona estudiada y experimentos de simulación de lluvias

Los experimentos de simulación de lluvia se llevaron a cabo en la mina ‘El Verdugal’ (Guadalix de la Sierra). Las características de esta zona de estudio han sido descritas en capítulos anteriores y en el anexo A1.1. Para llevar a cabo los experimentos se seleccionaron tres zonas: el residuo minero (WP), el cauce del arroyo cercano (RB) y la zona de acumulación y de sedimentación (SP) (Figura

III.2.1, capítulo 2). Las principales características físico-químicas y las cuantificaciones de los suelos de partida se pueden ver en la Tabla III.2.1 (capítulo 2).

Se empleó el simulador de lluvias inicialmente diseñado por Calvo y col. [196] y posteriormente modificado por Cerda y col. [197], que se muestra en la Figura III.4.1. Se simularon eventos de lluvia con agua destilada de 28 mm h^{-1} de intensidad durante 60 minutos en cada zona experimental y con un tamaño de gota entre 2.49-2.53 mm de diámetro. El simulador presenta cuatro patas telescópicas capaces de ajustarse a cualquier pendiente en el terreno, mientras que el aro experimental limita una zona de medida de 0.24 m^2 . En todos los casos, se ajustó la válvula de salida de lluvia a una altura de 175 cm sobre el aro experimental lo que genera una velocidad de caída de la gota de aproximadamente 3.1 m s^{-1} [197].

La media anual de volumen de lluvia registrada en la zona de Guadalix de la Sierra (Comunidad Autónoma de Madrid) alcanza los 705 mm, mientras la temperatura media es de $13.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La distribución de la precipitación a lo largo del año es la siguiente: Entre 188-201 mm de la lluvia anual precipitan en invierno (26-28% del total), entre 197-213 mm en primavera (28-30% del total), entre 85-93 mm en verano (12-13% del total) y entre 200-233 mm precipitan en otoño (28-33% del total) [198]. Todos los experimentos de simulación se llevaron a cabo el 16 de Octubre de 2012, tras 5 días sin registro de lluvia en la zona. El agua de escorrentía generada incluyendo el material particulado en suspensión se recogió en intervalos de 5 ó 10 minutos dependiendo de la zona de muestreo, empleando para ello botellas de polipropileno de 0.5 L de capacidad (previamente lavadas con ácido nítrico al 10%). Las muestras se conservaron en la nevera a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su posterior análisis.



Figura III.4.1. Descripción del simulador de lluvias: (a) Vista del simulador con el sistema de bombeo y el protector de viento, (b) estructura superior y válvula de salida, y (c) aro experimental de recogida de lluvia.

4.1.2. Aislamiento de las suspensiones coloidales de la escorrentía

De cada muestra de escorrentía se obtuvieron tres para su posterior análisis: (i) una primera incluyendo las suspensiones de partículas coloidales con tamaños menores de 1000 nm aisladas mediante centrifugación, (ii) una segunda fracción correspondiente a los coloides de tamaño 1000-10 nm aislados tras ultrafiltrar la suspensión coloidal usando membranas de 10 nm, y (iii) una tercera y última fracción que incluye la fracción de As disuelto (< 10 nm). La suspensión coloidal (CS, ≤ 1000 nm) contiene, por lo tanto, coloides (1000-10 nm) y la fase acuosa de la suspensión que contiene la fracción disuelta (DF) con tamaños de partícula < 10 nm. Para la obtención de estas fracciones, todas las muestras de escorrentía fueron sometidas al protocolo descrito en la Figura III.4.2. El peso de la suspensión coloidal fue cuantificado siguiendo el procedimiento descrito por Plathe y col. [144], ligeramente modificado como se describió previamente en el apartado 2.1.2.3 del capítulo 2.

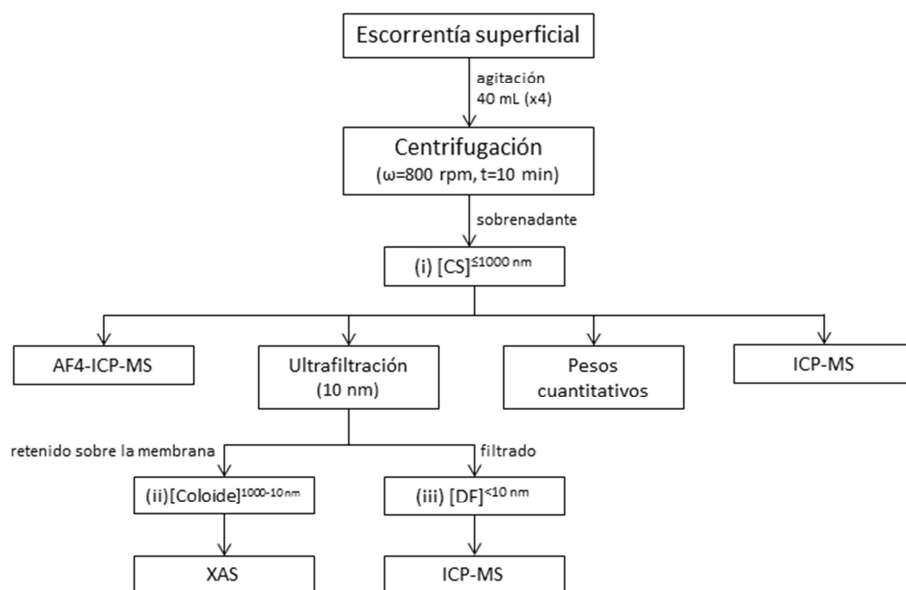


Figura III.4.2. Procedimiento seguido para el aislamiento y caracterización de las (i) suspensiones coloidales (CS, ≤ 1000 nm). Los (ii) coloides (1000-10 nm) se aislaron por ultrafiltración de las CS sobre membranas de 10 nm y la (iii) fracción disuelta (DF < 10 nm) se cuantificó posteriormente por ICP-MS.

4.1.3. Caracterización por tamaños mediante fraccionamiento en flujo acoplado a ICP-MS

La distribución por tamaño de partícula y la composición elemental de las suspensiones coloidales se determinaron por fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico acoplado a ICP-MS (AF4-ICP-MS). Se empleó para ello el programa de fraccionamiento mostrado en la Tabla III.2.2 (capítulo 2) y un portador compuesto por un 0.01% de Novachem (como surfactante) ajustado a pH 6.5.

4.1.4. Espectroscopía de absorción de rayos X aplicada a coloides

Los coloides (1000-10 nm) de las suspensiones coloidales obtenidas en las zonas WP y SP fueron analizadas por espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) sobre la transición electrónica K para el estudio de la especiación química de As y Fe (anexo A2.1.1). Para estas determinaciones se seleccionaron las muestras de

coloides correspondientes a las suspensiones recogidas tras 20 y 50 minutos de simulación de lluvia, analizando ambos elementos (As y Fe) en los coloides de la zona WP por EXAFS y los de la zona SP por XANES, en este último caso, debido a la baja concentración de As y Fe en dichos coloides. Dos membranas de ultrafiltración por muestra con los coloides depositados fueron apiladas y sujetas sobre portas de poliéter éter-cetona (PEEK) empleando para ello cinta de Kapton®. Los espectros XAS fueron medidos en la línea 25A (Spline) del sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia) a temperatura ambiente. Los espectros EXAFS se registraron hasta los 11 Å⁻¹ para el As y 9 Å⁻¹ para el Fe en la zona k del espectro, con medidas constantes cada 0.05 Å⁻¹ durante todo el EXAFS. Por su parte, los espectros XANES se midieron en los rangos 11855 – 11935 eV para el As y 7105 – 7185 eV para el Fe. La calibración y la instrumentación del sistema son las mismas que se indicaron previamente en el apartado III.2.1.6 (capítulo 2). Los espectros replicados (entre 5-10 medidas por muestra) se promediaron y se analizaron mediante combinación lineal de espectros (LCF) con el programa Athena (software Demeter [112]). Adicionalmente, los EXAFS del WP se analizaron por ajuste esfera a esfera (“shell-by-shell”) en el rango-k = 2.0 hasta 10.5 Å⁻¹ para el As y hasta los 8.5 Å⁻¹ para el Fe, empleando para ello el programa FEFF 8.2 [147]. En el anexo A2 se muestran más detalles sobre el procedimiento de medida y la biblioteca de patrones de As y de Fe empleada.

4.2. RESULTADOS

4.2.1. Principales características de las suspensiones coloidales

Los volúmenes de escorrentía superficial recogidos, así como el pH y la conductividad eléctrica de las suspensiones se muestran en la Tabla III.4.1. Comparando los volúmenes recogidos con la cantidad total de agua destilada aplicada (28 mm en 60 minutos), tan sólo el 6% (WP), el 17% (SP) y el 19% (RB) de la lluvia se recoge como escorrentía superficial, mientras la mayor parte de la lluvia (81-94%) se infiltra en el subsuelo. La acidez y la conductividad eléctrica de las escorrentías recogidas permanecen prácticamente constantes con el tiempo.

Tabla III.4.1. Características físicas de las escorrentías recogidas ^a

Muestra	Tiempo	Volumen ^b	pH	Conduct. Eléctrica
	(min)	(mm)		($\mu S\ cm^{-1}$)
WP	0-10	0.27	3.90	1567
	10-20	0.23	4.08	1532
	20-30	0.27	4.16	1580
	30-40	0.24	4.04	1640
	40-50	0.30	4.14	1585
	50-60	0.32	4.20	1548
Volumen total de escorrentía ^c		1.63 (6%)		
RB	0-5	0.45	4.54	198
	5-10	0.45	4.60	164
	10-15	0.47	4.63	143
	15-20	0.45	4.64	133
	20-25	0.44	4.60	147
	25-30	0.43	4.52	163
	30-35	0.37	4.57	169
	35-40	0.40	4.63	160
	40-45	0.46	4.56	159
	45-50	0.44	4.54	156
	50-55	0.48	4.68	136
	55-60	0.49	4.54	157
Volumen total de escorrentía ^c		5.33 (19%)		
SP	0-5	0.28	6.24	53
	5-10	0.31	6.26	52
	10-15	0.30	6.44	44
	15-20	0.37	6.33	43
	20-25	0.39	6.41	40
	25-30	0.42	6.18	41
	30-35	0.44	5.96	46
	35-40	0.46	5.90	38
	40-45	0.48	5.94	37
	45-50	0.45	6.25	33
	50-55	0.44	6.34	30
	55-60	0.48	6.43	23
Volumen total de escorrentía ^c		4.81 (17%)		

^a Se empleó agua destilada en los experimentos de simulación de lluvia

^b Volumen de escorrentía recogido en los intervalos de tiempo indicados, llevados a cabo sobre las zonas del residuo minero (WP), del cauce del río (RB) y de la zona de acumulación (SP)

^c Definido como la suma de los volúmenes recogidos en todos los intervalos. Entre paréntesis se presenta el porcentaje de agua recogido respecto al agua total bombeada (28 mm)

Posteriormente, se aislaron las suspensiones coloidales de interés por centrifugación, determinándose el contenido de As y de Fe de las mismas por ICP-MS, como se recoge en la Tabla III.4.2.

Tabla III.4.2. Concentración de As y Fe en las suspensiones coloidales (CS) y en las fracciones disueltas (DF) (\pm desviación estándar, $n=3$ ^a)

Muestra	Fracc.	As	Fe	Conc. col ^d	As/Fe	As	Fe
		$(\mu\text{g L}^{-1})^{b,c}$		(mg L^{-1})		$(\text{mg kg}^{-1})^e$	
WP 20 min	CS	4500 \pm 5	3230 \pm 303	109	1.04	41x10 ³	30x10 ³
	DF	128 \pm 7	< QL				
	Coloide	4372 ^f	3230				
WP 40 min	CS	4600 \pm 23	3480 \pm 215	95	0.98	48x10 ³	36x10 ³
	DF	112 \pm 2	< QL				
	Coloide	4488	3480				
WP 50 min	CS	3590 \pm 18	2660 \pm 382	102	1.01	35x10 ³	26x10 ³
	DF	78 \pm 2	< QL				
	Coloide	3512	2660				
RB 20 min	CS	281 \pm 6	588 \pm 303	200	0.36	1410	2940
	DF	298 \pm 4	< QL				
	Coloide	-	588				
RB 35 min	CS	262 \pm 6	587 \pm 185	207	0.33	1270	2840
	DF	260 \pm 6	< QL				
	Coloide	-	587				
RB 50 min	CS	146 \pm 7	186 \pm 206	154	0.58	950	1210
	DF	148 \pm 8	< QL				
	Coloide	-	186				
SP 20 min	CS	131 \pm 5	1870 \pm 253	399	0.05	330	4690
	DF	100 \pm 4	< QL				
	Coloide	31	1870				
SP 35 min	CS	128 \pm 6	1990 \pm 290	437	0.05	290	4550
	DF	106 \pm 5	< QL				
	Coloide	22	1990				
SP 50 min	CS	96 \pm 6	1060 \pm 348	427	0.05	200	2200
	DF	72 \pm 6	< QL				
	Coloide	24	1060				

^a La desviación estándar se calculó por determinación triplicada de la misma alícuota^b La concentración elemental se expresa en μg de metal por litro de suspensión coloidal (CS)^c El límite de cuantificación (QL) del ICP-MS para la medida de As fue $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, y el LQ del ICP-OES para la determinación de Fe fue $73 \mu\text{g L}^{-1}$ ^d La concentración coloidal se calculó siguiendo el método propuesto por Plathe y col [144]^e Miligramos de As y Fe por kg de materia coloidal^f Las concentraciones de As y de Fe de los coloides (1000-10 nm) equivalen a la diferencia entre la concentración del elemento en la CS y la concentración en la DF

En la zona del residuo minero (WP) y en la zona del cauce del arroyo (RB), con contenidos de arcilla del 47% y del 26% respectivamente (A₁ y C₁, Tabla III.1.1, capítulo 1), la concentración coloidal del agua de escorrentía permaneció prácticamente constante durante el tiempo de lluvia simulada, mientras que en la

zona de acumulación (SP) con menor contenido de fracción arcilla (12%), la concentración coloidal de las suspensiones descendió de manera acusada durante los primeros 20 minutos de precipitación y permaneció constante en torno a un valor medio de 0.26 mg L^{-1} durante el resto del experimento (Figura III.4.3).

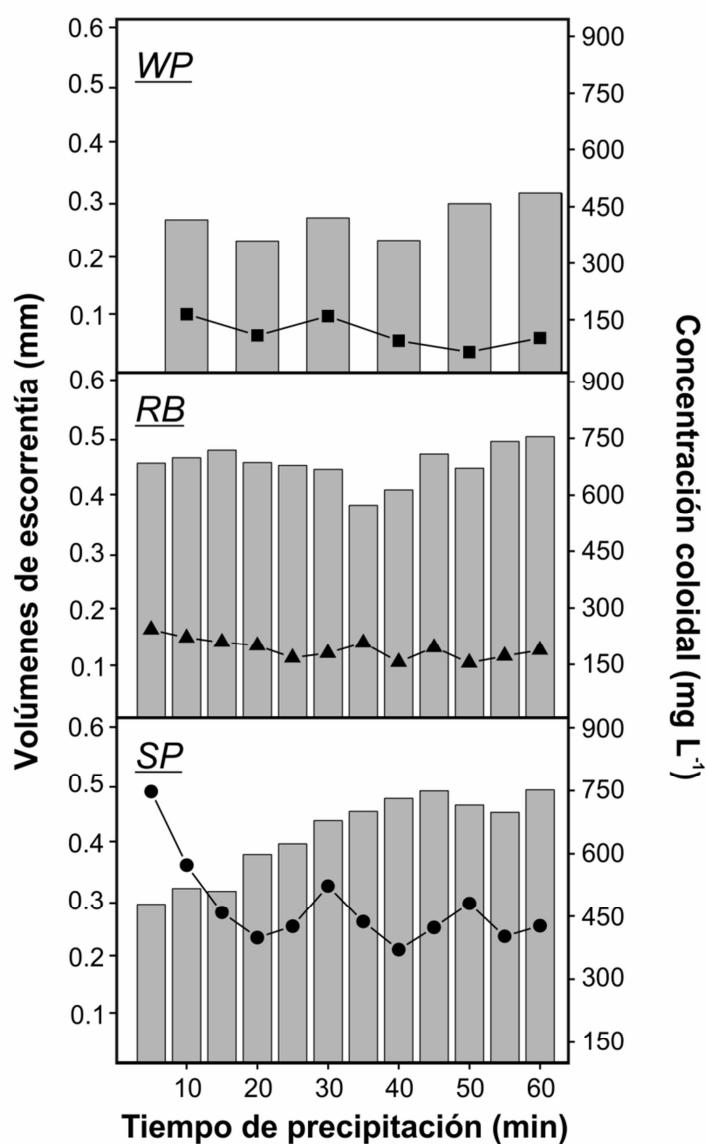


Figura III.4.3. Volúmenes de escorrentía recogidos (columnas, eje Y izquierdo) y concentraciones coloidales de las suspensiones aisladas (líneas y símbolos, eje Y derecho) en la zona del residuo (WP), en el cauce del arroyo (RB) y en la zona de acumulación (SP).

La fracción de As coloidal respecto al As total movilizado en la escorrentía (97%, 0.8%, 22%; para WP, RB y SP, respectivamente) indica tres situaciones distintas. En la zona del residuo minero se observa una asociación prácticamente exclusiva del As a la fracción coloidal. En la zona de acumulación, esta asociación no es dominante pero sí importante movilización de As coloidal. Por último, en la zona del cauce del arroyo, prácticamente todo el As se moviliza como As disuelto (Tabla III.4.2). La fracción de Fe disuelto es despreciable en todos los casos, indicando la mayor movilización de Fe en forma coloidal con la escorrentía. La relación molar As/Fe en los coloides movilizados en la escorrentía del residuo es prácticamente igual a la unidad, mientras este parámetro varía en torno a 0.47 y 0.05 en los coloides del RB y del SP, respectivamente.

Tanto la concentración de As como la de Fe en la suspensión coloidal expresadas por masa de coloide disminuyen en la última parte de la lluvia simulada (50 minutos), aunque la concentración coloidal en sí permanece casi constante. Hay que destacar que la concentración de As en la fase coloidal es entre 1.9 (RB) y 2.9 (WP y SP) veces mayor que la concentración de As en el correspondiente suelo de partida (Tabla III.2.1, capítulo 2), indicando el claro enriquecimiento de As en la fracción coloidal del residuo y de la zona de sedimentación. En cambio, la concentración de Fe en los coloides movilizados desde el residuo minero resultó similar a la concentración de Fe en el residuo, mientras que la concentración de Fe movilizado coloidalmente desde el RB y el SP disminuyó unas 5-10 veces con respecto a la concentración de Fe en los suelos. Esto podría explicarse parcialmente por la formación de recubrimientos de oxohidróxidos de Fe en la superficie de aluminosilicatos o cuarzos de tamaño de partícula mayor de 1000 nm en dichas zonas.

Adicionalmente, se midió la concentración de otros metales asociados a las fracciones de la escorrentía superficial. Los resultados mostrados en la Tabla III.4.3 indican una movilización mayoritariamente coloidal del Al en el WP y en el SP, siguiendo un comportamiento parecido al del As y al del Fe (como se confirmará en el apartado siguiente) mientras en el RB hay una mayor cantidad de Al disuelto. Esta tendencia se repite en el caso del Cu, donde la movilización coloidal sólo se lleva a cabo en el WP y en el SP, pero es diferente al caso del Zn, que se moviliza en

la fracción disuelta en todos los casos. Resulta destacable, además, la movilización de Pb coloidal detectada en el WP, lo cual supone un riesgo medioambiental evidente.

Tabla III.4.3. Concentración de otros metales en las suspensiones coloidales (CS) y en las fracciones disueltas (DF) (\pm desviación estándar, $n=3$ ^a)

Muestra	Fracción	Al	Cu	Zn	Pb
		$(\mu\text{g L}^{-1})^{b,c}$			
WP 20 min	CS	223 \pm 92	116 \pm 31	854 \pm 50	68 \pm 41
	DF	< QL	74 \pm 47	922 \pm 64	< QL
	Coloide	223 ^d	42	-	68
WP 40 min	CS	255 \pm 90	115 \pm 48	523 \pm 48	75 \pm 38
	DF	< QL	70 \pm 39	555 \pm 59	< QL
	Coloide	255	45	-	75
WP 50 min	CS	198 \pm 114	107 \pm 51	362 \pm 55	63 \pm 33
	DF	< QL	70 \pm 42	372 \pm 69	< QL
	Coloide	198	37	-	63
RB 20 min	CS	1900 \pm 105	1760 \pm 34	1340 \pm 57	< QL
	DF	1320 \pm 97	2040 \pm 46	1460 \pm 67	< QL
	Coloide	580	-	-	-
RB 35 min	CS	1470 \pm 97	996 \pm 46	745 \pm 50	< QL
	DF	567 \pm 83	1040 \pm 38	766 \pm 63	< QL
	Coloide	903	-	-	-
RB 50 min	CS	624 \pm 108	817 \pm 40	840 \pm 46	< QL
	DF	456 \pm 102	858 \pm 55	757 \pm 60	< QL
	Coloide	168	-	-	-
SP 20 min	CS	1030 \pm 103	63 \pm 52	317 \pm 61	< QL
	DF	< QL	< QL	65 \pm 62	< QL
	Coloide	1030	63	252	-
SP 35 min	CS	1260 \pm 86	44 \pm 39	155 \pm 54	< QL
	DF	< QL	< QL	102 \pm 66	< QL
	Coloide	1260	44	53	-
SP 50 min	CS	1700 \pm 24	20 \pm 46	114 \pm 58	< QL
	DF	< QL	< QL	63 \pm 61	< QL
	Coloide	1700	20	51	-

^a La desviación estándar se calculó por determinación triplicada de la misma alícuota

^b La concentración elemental se expresa en μg de metal por litro de suspensión coloidal (CS)

^c Los límites de cuantificación (QL) del ICP-OES para las determinaciones elementales fueron: Al = 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cu = 12 $\mu\text{g L}^{-1}$, Zn = 23 $\mu\text{g L}^{-1}$, Pb = 31 $\mu\text{g L}^{-1}$

^d Las concentraciones de metal en los coloides (1000-10 nm) equivalen a la diferencia entre la concentración del elemento en la CS y la concentración en la DF

4.2.2. Caracterización por tamaños de las suspensiones coloidales y distribución de metal(oid)es asociados a coloides en la zona de acumulación

Al igual que ocurría con la fracción coloidal dispersable de la muestra del residuo minero (WP) (ver capítulo 2), no se pudieron realizar las determinaciones en las suspensiones coloidales de la escorrentía del residuo mediante AF4, debido a la elevada conductividad eléctrica de las mismas. Además, las suspensiones coloidales del cauce del arroyo tampoco resultan de interés real, debido a las bajas concentraciones de As en los coloides (la mayor parte del metaloide se encuentra en la fracción disuelta, como se puede ver en la Tabla III.4.2). Por lo tanto, se determinaron por AF4-UV-Vis-ICP-MS las suspensiones coloidales recogidas tras 20, 35 y 50 minutos de escorrentía superficial en la zona de sedimentación (SP). Se obtuvieron máximos de distribución UV-Vis a 147 nm, 160 nm y 195 nm, para las escorrentías recogidas tras 20, 35 y 50 minutos respectivamente (Figura III.4.4.a). Las distribuciones obtenidas por AF4-UV-Vis parecen definir un segundo pico a mayores tamaños de partícula, por lo que se llevó a cabo un ajuste complementario de los fractogramas mediante una función lorentziana de doble pico. En todos los casos, aunque de manera más visible tras 50 minutos de escorrentía, se obtiene un segundo máximo a tamaños cercanos a los 460 nm, lo cual podría significar la agregación de las partículas coloidales conforme avanza la lluvia simulada.

Los fractogramas AF4-ICP-MS medidos para las mismas muestras presentaron mucho ruido, y mediante el ajuste a una distribución logarítmica se obtuvo el tamaño máximo más probable del complejo metal(oide)-coloide así como un intervalo de confianza de este valor al 95% de probabilidad (Figura III.4.4.b). Los máximos para As y para Fe aparecen prácticamente a los mismos valores, que son 143, 115 y 135-137 nm para las tres suspensiones coloidales, indicando una fuerte correlación entre ambos elementos.

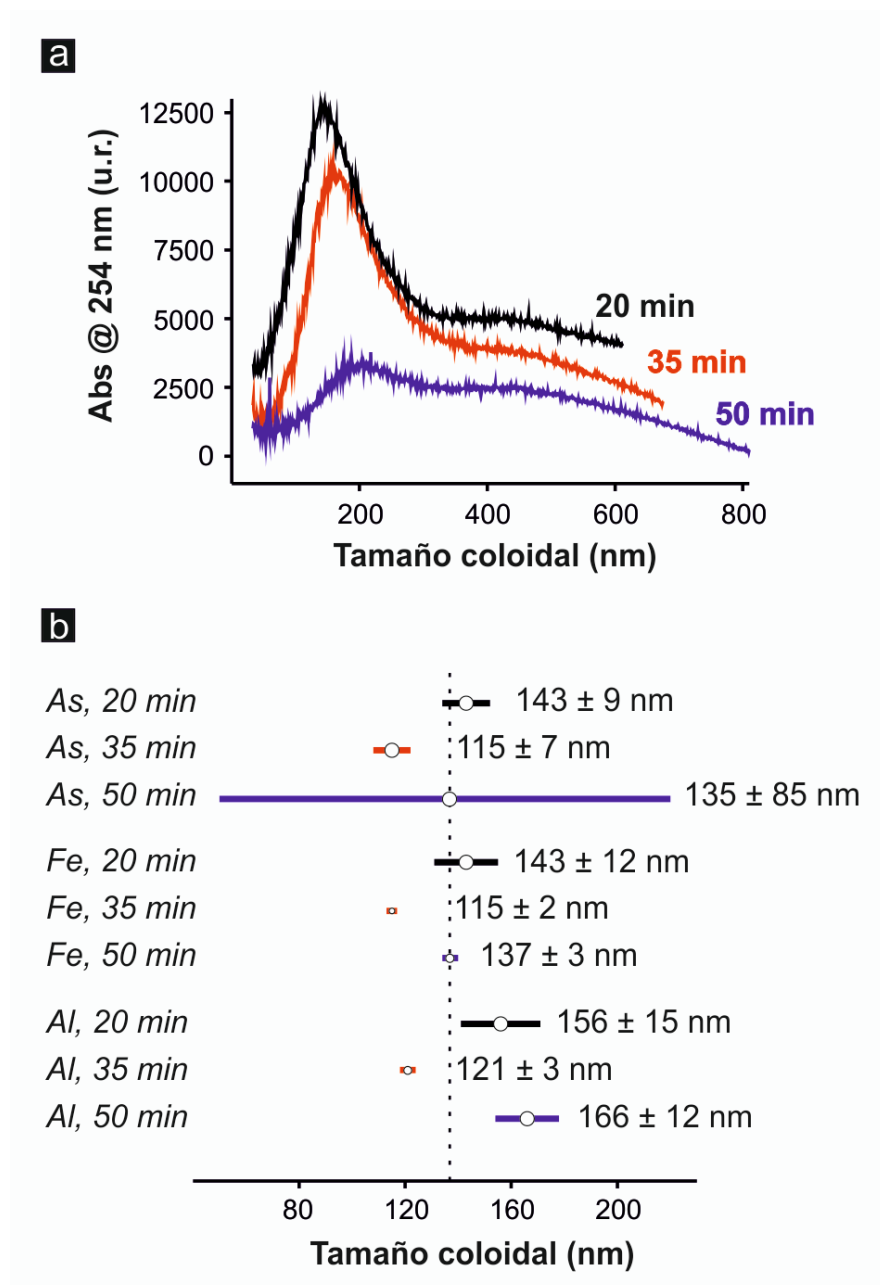


Figura III.4.4. (a) Fractogramas AF4-UV-Vis de las suspensiones coloidales de la esorrentía recogida a los 20 (negro), 35 (rojo) y 50 minutos (azul) en la zona de sedimentación (SP). (b) Tamaño máximo del fractograma AF4-ICP-MS (círculo blanco) junto con el intervalo de confianza al 95% (línea coloreada). La línea discontinua representa el tamaño máximo medio para todos los elementos a todos los tiempos (131 nm).

Complementariamente y con el objetivo de evaluar la calidad analítica de las determinaciones por AF4-ICP-MS, se calculó la recuperación de los metal(oid)es asociados a los coloides tras pasar por el canal de fraccionamiento, siguiendo el procedimiento indicado en el apartado III.2.1.1.2 del capítulo 2. Los valores de recuperación se muestran en la Tabla III.4.4, indicando unos valores aceptables de recuperación en el caso de los elementos mayoritarios (Fe y Al), con unas recuperaciones menores para el As. Sin embargo, si se tiene en cuenta que un 70-75% del As total contenido en las suspensiones coloidales se encuentra en la fracción disuelta (Tabla III.4.2), se puede concluir que las recuperaciones obtenidas están en consonancia con los resultados esperados ya que solo hacen referencia al As coloidal

Tabla III.4.4. Recuperaciones de las suspensiones coloidales (CS) recogidas en el SP para As, Fe y Al determinadas por AF4-ICP-MS ^a

CS	Tiempo	Recuperación (%)		
		As	Fe	Al
SP	20 min	23	48	58
	35 min	25	65	51
	50 min	17	48	39

^a Promedio de los resultados obtenidos tras dos inyecciones AF4-ICP-MS para el cálculo de las recuperaciones mostradas

4.2.3. Especiación de As y Fe en coloides

Los espectros EXAFS de As y Fe de las muestras de coloides aislados del residuo minero (WP) y los correspondientes espectros XANES obtenidos de las muestras de coloides aislados de la zona de acumulación (SP) se sometieron a combinación lineal de espectros (LCF), aportando los resultados que aparecen en la Tabla III.4.5 y en la Figura III.4.5. Los ajustes EXAFS de As para los coloides WP indicaron una contribución mayoritaria de scorodita [$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (91-94%) junto con menores contenidos de As adsorbido sobre ferrihidrita [$\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] para ambos tiempos de lluvia simulada. Los espectros EXAFS de Fe mostraron también una contribución dominante de scorodita (91-96%) junto con niveles residuales de nontronita [$(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na})_{0.3}\text{Fe}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] (9%) y hematita [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$] (4%). El análisis LCF de espectros XANES de los coloides del SP, revelaron la contribución única de As adsorbido sobre ferrihidrita en los XANES de As, así

como una mezcla de tres compuestos en los espectros de Fe: esmectita [$\text{Ca}_{0.17}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] (50%), nontronita (21-27%) y schwertmannita [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$] (23-29%), sugiriendo la presencia mayoritaria de arcillas en los coloides de Fe y una menor contribución de sulfatohidróxidos poco cristalinos.

Tabla III.4.5. Combinación lineal de espectros (LCF) para los espectros EXAFS de As y los espectros XANES de Fe

As EXAFS/XANES ^a									
Coloide	Escorodita		As – Ferrihidrita		Total (%) ^d	Factor R ^e	χ^2 red. ^f		
	(%) ^b	(eV) ^c	(%) ^b	(eV) ^c					
WP 20 min	94.2	-	5.7	-	99.9	0.0249	0.8562		
WP 50 min	91.3	-	8.7	-	100.0	0.0199	0.6527		
SP 20 min			99.7	-0.3	99.7	0.0116	0.0062		
SP 50 min			99.6	-0.4	99.6	0.0125	0.0068		
Fe EXAFS ^a									
Coloide	Escoro- dita	Nontro- nita		Hematita	Total (%) ^d	Factor R ^e	χ^2 red. ^f		
		(%) ^b							
WP 20 min	91.1	8.6			99.7	0.0517	0.6651		
WP 50 min	95.7			4.2	99.9	0.0505	0.6187		
Fe XANES ^a									
Coloide	Nontro- nita		Esmectita		Schwert- mannita		Total (%) ^d	Factor R ^e	χ^2 red. ^f
	(%) ^b	(eV) ^c	(%) ^b	(eV) ^c	(%) ^b	(eV) ^c			
SP 20 min	27.1	0.1	50.3	-0.1	23.3	0.2	100.7	0.003	0.001
SP 50 min	20.9	0.3	50.4	-0.1	29.3	-0.1	100.6	0.003	0.001

^a Los coloides del WP se analizaron por EXAFS, mientras los coloides de SP se analizaron por XANES. La LCF se determinó en los siguientes rangos: As EXAFS: 2-11 Å, As XANES: 11855-11935 eV, Fe EXAFS: 2-9 Å, Fe XANES: 7105-7185 eV

^b Contribución de cada estándar al ajuste final llevado a cabo por LCF. No se ajustó al 100% la suma de los componentes del ajuste.

^c Las variaciones de energía en el ajuste de los espectros XANES (ΔE) en electrón-voltios (eV) se obtuvieron con el programa Athena [112]

^d Suma de todos los porcentajes calculados por LCF

^e Suma normalizada del cuadrado de los residuales obtenidos en el ajuste [$R = \sum(\text{datos-ajuste})^2 / \sum \text{datos}^2$]]

^f La bondad del ajuste se evalúa con el estadístico χ^2 reducido [= (factor F) / (no. de puntos – no. de variables)]

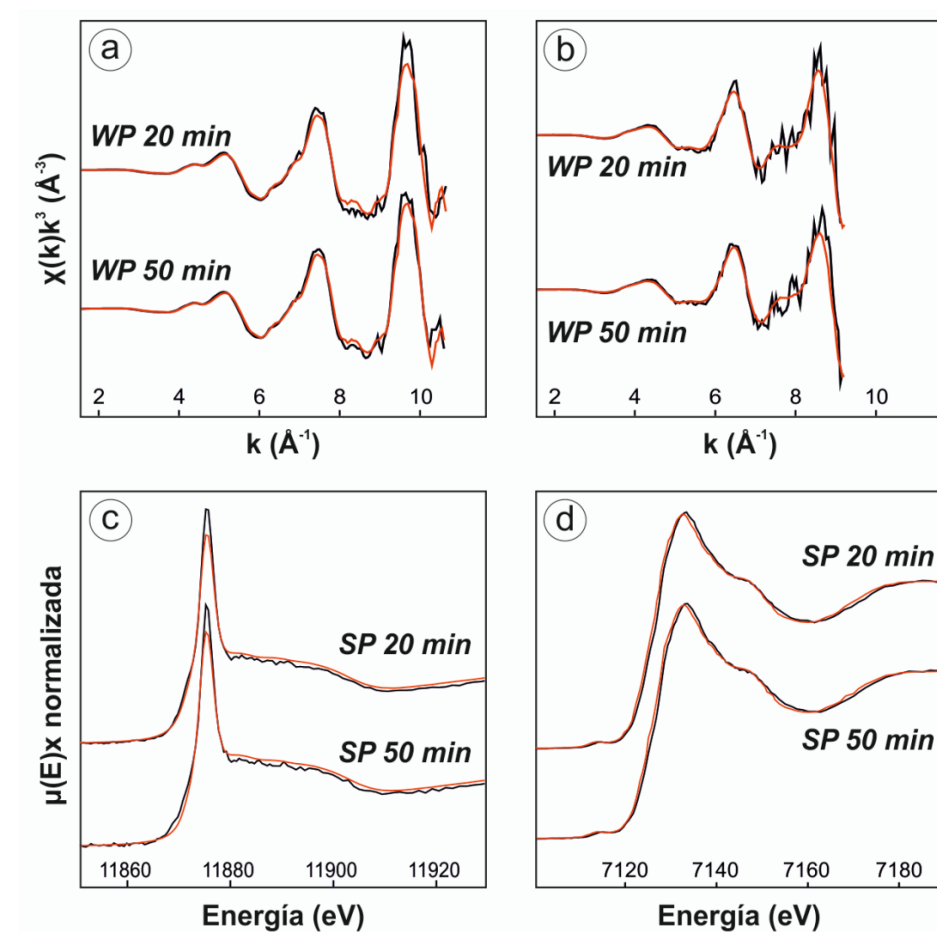


Figura III.4.5. Combinación lineal de espectros (LCF) de As (a) y de Fe (b) de los espectros EXAFS medidos para los coloides del residuo minero (WP). Combinación lineal de espectros (LCF) de As (c) y de Fe (d) de los espectros XANES medidos para los coloides de la zona de sedimentación (SP). Las líneas negras indican los datos experimentales, mientras que las zonas rojas muestran los ajustes realizados por LCF (los valores de estos ajustes se muestran en la Tabla III.4.4).

Finalmente, y con el objetivo de confirmar la presencia mayoritaria de scorodita en el residuo minero, se llevó a cabo un ajuste complementario de los

datos mediante la aproximación esfera a esfera. Los resultados de este ajuste (Tabla III.4.6) muestran unos entornos de coordinación para As y Fe en línea con los resultados teóricos esperados para la estructura molecular de la escorodita [186].

Tabla III.4.6. Resultados del ajuste esfera a esfera (Shell-by-shell) de los espectros EXAFS tanto del As como del Fe obtenidos para los coloides de las escorrentías generadas en el WP. Los 'paths' de dispersión simples y múltiples de la estructura de la escorodita [185] fueron calculados por el software FEFF 8.2 [147]

Parámetros de ajuste para el As ^a								
Coloide	Path	N ^b	R ^c (Å)	S ₀ ^{2 d}	σ ^{2 e} (Å ²)	ΔE ^f (eV)	Factor R ^g	γ ² red. ^h
WP 20 min	As-O	4	1.68	1.06	0.0016	3.54	0.041	2.77 x
	As-Fe	2	3.36	1.06	0.0021			10 ⁶
	MS1 ⁱ	12	3.08	1.06	0.0064			
WP 50 min	As-O	4	1.69	1.06	0.0019	3.39	0.039	3.88 x
	As-Fe	2	3.36	1.06	0.0021			10 ⁶
	MS1 ⁱ	12	3.08	1.06	0.0077			
Parámetros de ajuste para el Fe ^a								
Coloide	Path	N ^b	R ^c (Å)	S ₀ ^{2 d}	σ ^{2 e} (Å ²)	ΔE ^f (eV)	Factor R ^g	γ ² red. ^h
WP 20 min	Fe-O	6	1.98	1.02	0.0074	- 2.57	0.055	3.97 x
	Fe-As	4	3.35	1.02	0.0071			10 ⁵
	MS2 ^j	24	3.46	1.02	0.0074			
WP 50 min	Fe-O	6	1.98	1.02	0.0079	- 2.84	0.052	4.24 x
	Fe-As	4	3.35	1.02	0.0068			10 ⁵
	MS2 ^j	24	3.46	1.02	0.0079			

^a El ajuste esfera a esfera se llevó a cabo en el rango 2.5-10.5 Å tanto en el caso del As como en el caso del Fe

^b Degeneración (número de coordinación en caso de paths de dispersión simple), los valores en negrita se mantuvieron fijas durante el ajuste

^c Longitud media del path (distancia interatómica en caso de paths de dispersión simple). Las incertidumbres típicas calculadas para estos paths son: As-O ± 0.013-0.015 Å, As-Fe ± 0.033-0.037 Å, Fe-O ± 0.013-0.016 Å

^d Factor de amplitud corregido, fijado al mismo valor para todos los paths en cada ajuste específico

^e Parámetro Debye-Waller. Las incertidumbres típicas calculadas para estos paths son: As-O ± 0.0010-0.0016 Å², As-Fe ± 0.0032-0.0040 Å², Fe-O ± 0.0017-0.0022 Å²

^f Variación de energía, fijado al mismo valor para todos los paths en cada ajuste específico. La incertidumbre específica de este valor es menor de ± 1.2 eV

^g Suma normalizada de los cuadrados de los residuales del ajuste ($R = \sum(\text{valores-ajuste})^2 / \sum \text{valores}^2$)

^h Estadístico γ² reducido [= (factor F) / (no. de puntos – no. de variables)] [188]

ⁱ MS1 = Path As-O-O triangular en el tetraedro de As(V), degeneración = 12

^j MS2 = Path Fe-O-O triangular en el tetraedro de Fe(III), degeneración = 24

4.3. DISCUSIÓN

4.3.1. Escorodita coloidal como vector potencial de dispersión de arsénico con la esorrentía superficial

La escorodita es un mineral termodinámicamente estable en condiciones naturales, aunque en el rango de pH 5-9 [182] tiende a disolverse lentamente. Paktunc y Bruggeman [115] por ejemplo, indicaron que la solubilidad del As en equilibrio con la escorodita es mínima en el rango de pH 3-4 que es el mismo rango de pH que presentan las suspensiones coloidales de las esorrentías recogidas en el residuo minero (WP) (Tabla III.4.1). Los resultados presentados en este trabajo muestran que la escorodita se moviliza con la esorrentía superficial actuando como portador de As. El análisis de especiación de As coloidal confirma la presencia de escorodita en los coloides aislados de las esorrentías superficiales (Tablas III.4.5 y III.4.6, Figura III.4.5). Estos resultados están además de acuerdo con la relación molar As/Fe en los coloides (Tabla III.4.2). La estabilidad y movilidad de la escorodita coloidal es dependiente de su carga superficial, aunque el conocimiento actual sobre este coloide natural es aún limitado. Según indicó Robins [98], la escorodita formada a pH menores que 1.8 exhibe una carga neta negativa, mientras que la formación de recubrimiento de oxohidróxidos de Fe(III) en su superficie puede conllevar la inversión de esta carga superficial volviéndola positiva. Esta y otras transformaciones pueden estar ocurriendo en la superficie de la escorodita natural, afectando a la estabilidad de los coloides de escorodita.

El As, por lo tanto, se moviliza preferentemente en forma coloidal desde el residuo minero, con unas concentraciones entre 3500-4500 $\mu\text{g As L}^{-1}$. Observando las concentraciones medias de As en los coloides del WP (Tabla III.4.2) y los volúmenes de esorrentía superficial (Tabla III.4.1), aproximadamente 6.7 mg de As coloidal se están liberando de la zona estudiada (0.24 m^2 de área) tras 60 minutos de lluvia y contando con el volumen total de esorrentía que se genera en ese periodo de tiempo. Esto se corresponde con 28 mg de As coloidal por metro cuadrado de superficie de residuo minero. Considerando que los residuos amontonados cubren una superficie de unos 36 m^2 , se puede extrapolar que aproximadamente 1 g de As coloidal se libera por esorrentía superficial en una precipitación de similar intensidad y naturaleza de la lluvia simulada aplicada (28 mm h^{-1}). Sin embargo, durante toda la lluvia simulada, sólo el 6% del volumen

precipitado en el residuo se moviliza como escorrentía superficial (Tabla III.4.1), sugiriendo una gran infiltración de agua en el residuo. La escorodita coloidal puede contribuir al transporte vertical de As hacia suelos profundos, tal y como se ha puntualizado en el capítulo 1 de esta Tesis Doctoral.

La intensidad y la duración de la lluvia afecta a la relación agua de escorrentía/agua infiltrada, además de las condiciones naturales del suelo. En la zona de Guadalix de la Sierra, se han documentado alrededor de 18.5 eventos lluviosos de precipitación mayor de 10 mm al año, y aproximadamente 2 días al año con lluvias muy intensas mayores de 30 mm [198]. Estos datos indican que la lluvia simulada aplicada en este estudio es un evento probable en condiciones naturales y sugieren que la dispersión de As por liberación de As coloidal es un hecho real y frecuente que debe ser tenido en cuenta y remediado de manera adecuada.

4.3.2. Migración de arsénico coloidal en los suelos del cauce del arroyo

Los coloides de As contenidos en las muestras de escorrentía recogidas en el cauce del arroyo (RB) y en la zona de acumulación (SP) difieren de los recogidos en el residuo minero (WP). En primer lugar, no se observa movilización de escorodita coloidal en el cauce del arroyo a pesar de la movilización de escorodita desde el residuo. En esta segunda zona experimental las concentraciones de As coloidal son despreciables en comparación con la concentración de As disuelto (Tabla III.4.2). A lo largo del cauce, una gran fracción del As liberado tras la disolución de la escorodita puede ser lixiviada en el propio cauce y a través de zonas de flujo preferencial por macroporos del subsuelo, como sugirieron Helmhart y col. [62]. Segundo, en la zona de acumulación donde una mayor parte de las aguas de escorrentía es retenida y permanece estancada durante varios días hasta que se produzca la evaporación, las fases coloidales identificadas son mayoritariamente As adsorbido sobre ferrihidrita y otros oxohidróxidos de Fe (Tabla III.4.5). El ligero incremento del pH en las zonas RB y SP (Tabla III.4.1) además de la creciente distancia al foco de contaminación puede favorecer la disolución de escorodita y la posterior re-adsorción de As sobre oxohidróxidos de Fe amorfos. La ferrihidrita presenta una gran capacidad de adsorción de As(V) [28], cuya asociación ha sido ampliamente documentada [102]. Este trabajo indica que una fracción de los

coloides de oxohidróxidos de Fe con As adsorbido se moviliza efectivamente asociada a la escorrentía superficial y se pueden comportar como portadores de As tras intensos eventos lluviosos, de manera análoga a lo obtenido en los experimentos de lixiviación llevados a cabo en el capítulo 2.

Las diferencias en las distribuciones de tamaños de partículas coloidales obtenidas por AF4-UV-Vis (Figura III.4.4.a) y las correspondientes a la concentración de los metal(oid)es asociados a coloides descritas en los fractogramas hallados por AF4-ICP-MS (Figura III.4.4.b), así como las pequeñas diferencias entre el Fe y el Al observadas en esta última figura, pueden deberse a la presencia de arcillas ricas en Al en los coloides de la escorrentía generada en la zona de acumulación, cuya estructura laminar afectaría a los radios hidrodinámicos calculados por fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico.

El empleo de agua destilada en este trabajo en lugar de emplear lluvia artificial con una mayor fuerza iónica de fondo podría introducir pequeñas diferencias entre los resultados obtenidos y las precipitaciones naturales. Sin embargo, Vázquez y col. [199] mostraron composiciones iónicas de lluvias naturales en el noroeste de España con un rango de conductividad eléctrica similar a la medida en las muestras de escorrentía superficial del cauce del arroyo y de la zona de acumulación, por lo que no han de esperarse grandes diferencias entre los ensayos llevados a cabo en este trabajo y la liberación natural de coloides de As.

4.4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren la movilización de escorodita coloidal desde el residuo minero y su papel como portador de As en la escorrentía superficial generada. Asimismo, la retención de As(V) mediante su adsorción en oxohidróxidos de Fe en los suelos de la zona de acumulación puede ser susceptible de movilización en forma coloidal.

Los residuos mineros, legado de anteriores actividades mineras en España y actualmente abandonados en la superficie del suelo, deberían ser aislados de las precipitaciones para evitar el transporte coloidal de As en la escorrentía superficial. Esto es especialmente importante en el caso de residuos mineros ricos en escorodita o arsenopirita, ya que estos minerales no pueden ser considerados como un método efectivo de atrapamiento de As. No obstante, es necesario ampliar la

investigación hacia la cuantificación del impacto del transporte de As coloidal tanto en la escorrentía superficial como en las aguas infiltradas con objeto de prevenir de manera adecuada la liberación de As al medioambiente.

Resulta destacable, además, que los experimentos de simulación de lluvia ofrezcan resultados similares a los previamente obtenidos en el capítulo 2 para experimentos de lixiviación de muestras de suelo en condiciones de laboratorio. Esto se comprueba tanto en los análisis de especiación realizados por XAS (Tablas III.2.7 y III.2.8, Figuras III.2.11 y III.2.12) como en el rango de tamaños coloidales medidos por AF4-ICP-MS (Tabla III.2.6, Figura III.2.9).

5. FASES MINERALES Y COLOIDALES DE ARSÉNICO EN LAS CERCANÍAS DE LA MINA MÓNICA (BUSTARVIEJO, MADRID): ESPECIACIÓN Y TRANSPORTE EN SUPERFICIE

A lo largo de esta Tesis Doctoral se ha postulado que la dispersión de As en entornos afectados por residuos abandonados de antiguas plantas de procesamiento de metales puede estar ligada con fases coloidales presentes en el suelo por meteorización del material de partida. Las lluvias pueden promover la liberación de los coloides y su transporte en superficie con el agua de escorrentía. En capítulos previos se han descrito, por separado, la presencia de As en las fases minerales y en la fracción coloidal dispersable de los suelos afectados por un residuo minero rico en scorodita. En este capítulo, en cambio, se pretende conseguir un conocimiento más integrado sobre la movilización de coloides de As en un sistema de dimensiones mayores, con un residuo minero principalmente compuesto por arsenopirita, depositado en las cercanías de un arroyo natural prácticamente permanente (sólo seco en época estival). Al mismo tiempo, se pretenden estudiar las diferencias en la especiación de As y Fe en las fases minerales de partida de los residuos y las fases coloidales movilizadas con el fin de estudiar posibles transformaciones en las fases portadoras que conlleven cambios en la especiación del As. Por último, se han estudiado posibles alteraciones en las fases minerales portadoras de As como resultado de cambios en las condiciones redox.

Para ello se aplicarán técnicas para la caracterización de las muestras del suelo (XRD, extracciones químicas secuenciales, cuantificaciones por ICP-OES/MS, ESEM, espectroscopía Mössbauer, XAS) y para la determinación de la fracción coloidal dispersable (cuantificaciones por ICP-OES/MS, AF4-ICP-MS, TEM, Mössbauer, XAS). Al mismo tiempo, se hará uso de programas de modelización geoquímica (Visual MINTEQ, MINEQL+, PHREEQC) que permiten predecir las fases termodinámicamente favorecidas en cada una de las zonas estudiadas. Toda esta metodología ha sido descrita previamente, excepto la espectroscopía Mössbauer y las modelizaciones geoquímicas. Una breve introducción a las bases teóricas de la espectroscopía Mössbauer se puede encontrar en el anexo A4.4. Esta técnica es un complemento adecuado a la espectroscopía XAS, en lo referente a especiación del Fe en fases coloidales. Las modelizaciones geoquímicas, a su vez, son una

herramienta útil a la hora de predecir los minerales de As termodinámicamente favorables en el entorno geoquímico estudiado.

5.1. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1.1. Descripción experimental y toma de muestras

En las proximidades de la localidad madrileña de Bustarviejo, se encuentra ubicada la mina 'Mónica', dedicada a la extracción de plata y otros metales desde 1427 hasta 1980 [200, 201]. Como resultado de su actividad, los residuos piríticos ricos en As se acumulan en el exterior de la misma, en la ladera del arroyo natural del desfiladero de "La Mina".

En el entorno de la mina abandonada se pueden distinguir varias zonas de distinta naturaleza: i) el residuo minero masivo ($\sim 1.5 \times 10^6$ kg, con una extensión de ~ 500 m² y más de tres metros de grosor) de donde se recogen dos muestras diferentes: WP en el punto más cercano a la mina y WP-2 en la zona más alejada de la misma, ii) en las orillas del cauce del arroyo (muestras A-B-C) de pendiente elevada colindante con residuo (la muestra A fue recogida al lado del WP y la muestra C fue recogida en el cauce del drenaje de los residuos en las proximidades del residuo WP-2) y iii) en otros puntos del cauce más alejados del residuo donde la pendiente del terreno se suaviza ligeramente (D-E-F-G). Todas estas localizaciones y las distancias relativas se muestran en la Figura III.5.1. En el anexo A1.1 se incluye una descripción de la zona de estudio en detalle.

Se recogieron dos muestras de los primeros 10 cm de profundidad en ambas zonas del residuo minero (WP y WP-2). Además, dos columnas inalteradas adyacentes de 15 cm de profundidad (similares a las descritas en el apartado III.1.1.1, capítulo 1) del suelo próximo al cauce fueron recogidas en cada uno de los siguientes puntos de muestreo (A-B-C-D-E-F-G). De cada pareja de columnas, una fue congelada inmediatamente después de su extracción y se trasladó a una cámara anóxica donde se secaron en vacío y fueron conservadas. En este caso no pudieron tomarse perfiles de suelo a mayor profundidad debido a la naturaleza rocosa del desfiladero, a partir de 15 cm de profundidad.

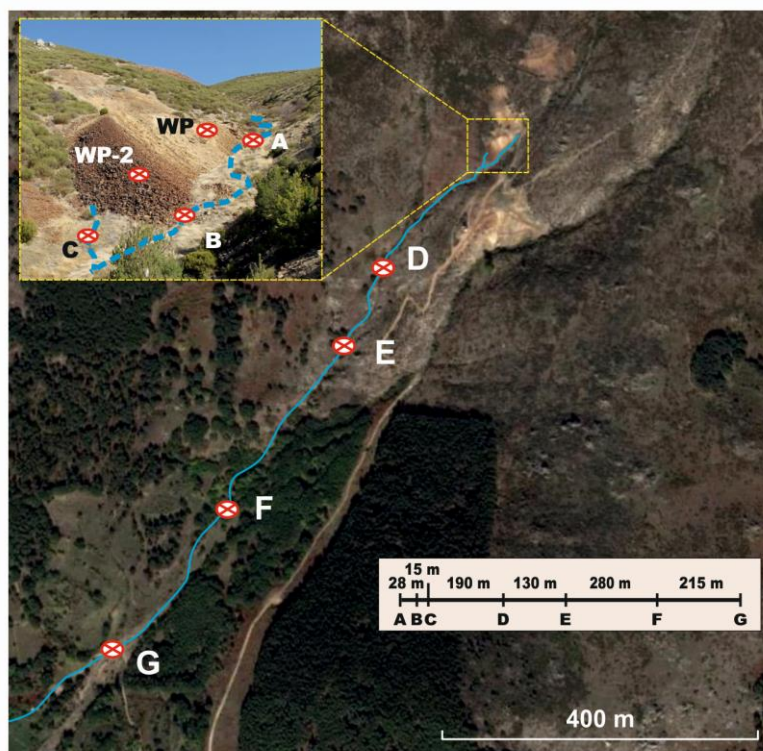


Figura III.5.1. Descripción de los puntos de muestreo de Bustarviejo y distancias relativas (imagen tomada de la aplicación Google Earth®).

5.1.1.1. Propiedades físico-químicas y concentraciones elementales del suelo

Las muestras sólidas del residuo minero (WP y WP-2) y todas las columnas fueron secadas, bien al aire o en cámara anóxica, homogeneizadas y tamizadas a un tamaño de 2 mm. Se determinaron las características físico-químicas de las muestras problema mediante los procedimientos de caracterización de suelos explicados en el anexo A5. Todas las muestras de suelo tamizadas (< 2 mm) fueron analizadas por difracción de rayos X para la determinación semicuantitativa de la composición mineralógica. De igual forma, se analizó también la fracción arcilla (< 2 μm) de cuatro muestras seleccionadas: WP-B-E-F. El análisis de los datos obtenidos por XRD se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el anexo A4.1.

Todas las muestras de suelo fueron digeridas por duplicado mediante la adición de agua regia (HNO_3/HCl en relación 1:3) y la aplicación de un programa de digestión asistido por microondas explicado en el anexo A4.2 [111]. De manera

complementaria, se recogieron 8 muestras de agua del arroyo natural (fecha de recolección: 18 de febrero de 2014) en las proximidades de la mina y del escombro WP-2, así como a lo largo del cauce del arroyo. Dichas muestras fueron filtradas y acidificadas (HNO_3 al 1%), y se conservaron a 4 °C hasta la determinación de su composición elemental por ICP-MS (Elan DRC-e, *PERKIN-ELMER*).

5.1.1.2. Extracción química secuencial para determinar el fraccionamiento de As y Fe en la fase sólida

Se analizaron muestras duplicadas de la escombrera (WP y WP-2) y de suelo (A-B-C-D-E-F-G) mediante el procedimiento de extracción química secuencial (SEP) descrito en la Tabla A5.1 del anexo A5.3. Complementariamente, el suelo material de referencia certificado SRM2711 (*National Institute of Standards and Technology, NIST, USA*) fue procesado por SEP con el objetivo de evaluar la calidad del método.

5.1.2. Fracción coloidal dispersable y fracción disuelta

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado III.2.1.2.2 (capítulo 2) [144], se obtuvo la fracción coloidal dispersable (DCF) lixiviando las muestras del residuo minero (WP y WP-2). Adicionalmente, se extrajo de cada columna de suelo: i) Una DCF lixiviada de las muestras secadas al aire y ii) otra DCF anóxica (DCF^{anox}) partiendo de las columnas del suelo congeladas tras su extracción y secadas en ausencia de oxígeno (llevando a cabo todo el protocolo en el interior de una cámara anóxica). Para este segundo caso, se empleó agua ultrapura desoxigenada (borboteada con N_2 gaseoso dentro de la cámara anóxica durante 15 minutos). La ultrafiltración de las DCF^{anox} para obtener las fracciones coloidales anóxicas (CF^{anox} , 1000-10 nm) se llevó a cabo a través de cartuchos MICROSEP 100K OMEGA (*PALL*) previamente sellados en la cámara anóxica con parafilm. El procedimiento experimental seguido se muestra en la Figura III.5.2. Las DCF óxicas se emplearon para las determinaciones por AF4-ICP-MS, TEM, espectroscopía Mössbauer y espectroscopía XAS. Las CF^{anox} , por su parte, se emplearon para las determinaciones por espectroscopía Mössbauer y espectroscopía XAS. Otra alícuota de las DCF procesadas al aire libre de todas las muestras se sometieron a la digestión ácida asistida por microondas y posterior determinación elemental por ICP-OES. Las

fracciones disueltas (DF, < 10 nm) de todas las muestras, procedentes de la ultrafiltración de las DCF, también fueron analizadas por ICP-OES pero sin aplicar la etapa de digestión asistida por microondas.

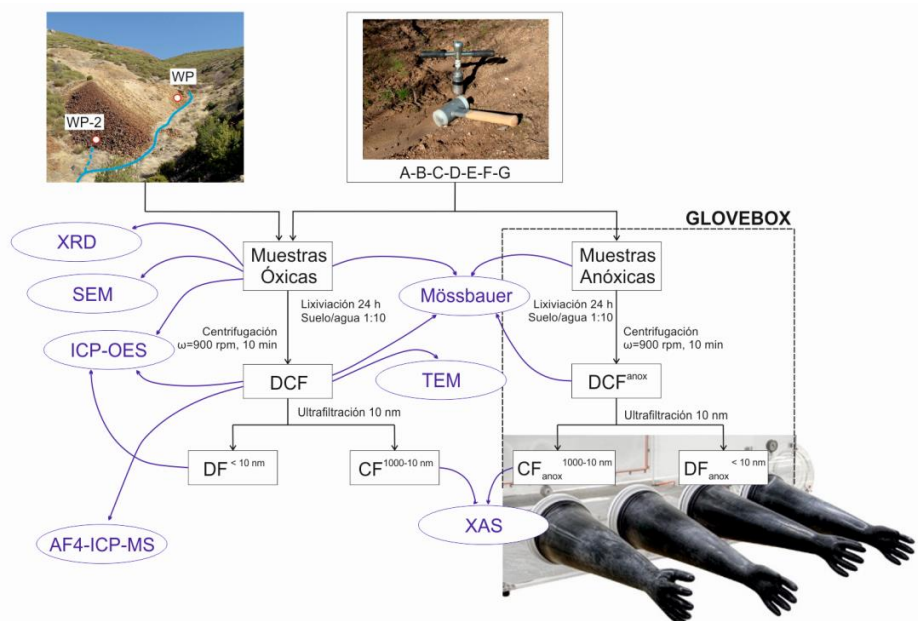


Figura III.5.2. Esquema del procedimiento experimental seguido para las muestras de suelos y las muestras coloidales de Bustarviejo.

5.1.2.1. Fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico acoplado a ICP-MS

Las DCF obtenidas de las muestras secadas al aire libre fueron empleadas para la determinación de la distribución de tamaños de los coloides del suelo. La elevada conductividad de las muestras WP y WP-2 impidió el fraccionamiento de dichas muestras, debido a la adsorción irreversible de estos coloides en la membrana del canal de AF4 (*POSTNOVA analytics*). El resto de las DCF (muestras A-B-C-D-E-F-G) fueron analizadas por AF4-UV-Vis-ICP-MS con las condiciones instrumentales descritas en la Tabla III.2.1 (capítulo 2). Se empleó como portador agua ultrapura con surfactante “Novachem” al 0.01%, ajustado a pH=6.5 debido a las características físico-químicas de estas muestras (Tabla III.5.2). La descripción del equipo de AF4 y el procedimiento de inyección de las DCF se pueden ver en el apartado III.2.2.1 (capítulo 2).

5.1.3. Microscopía

5.1.3.1. Microscopía electrónica de barrido

Las fases minerales del suelo se analizaron por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM, *FEI company*) acoplado a espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Ver anexo A4.2 para más detalles.

5.1.3.2. Microscopía electrónica de transmisión

Las fases coloidales mayoritarias y su composición elemental se midieron con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEM-2100 (*JEOL Ltd.*), con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado. Ver anexo A4.3 para más detalles.

5.1.4. Espectroscopía Mössbauer

Se llevaron a cabo determinaciones por espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe en modo de transmisión en el Instituto de Química-Física “Rocasolano” del CSIC de Madrid empleando un espectrómetro convencional de aceleración constante y una fuente de ^{57}Co embebida en rodio, con un espesor efectivo de muestra entre 5 y 10 mg Fe/cm². La escala de velocidades fue calibrada empleando una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 6 μm y los desplazamientos isoméricos se refirieron al centroide del espectro de $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente [202]. Para obtener el mencionado espesor efectivo de muestra, aproximadamente 200 mg de muestra problema fueron molidos con mortero y encapsulados en portamuestras de cloruro de polivinilo (PVC), especialmente diseñados para las determinaciones Mössbauer. Se midieron por esta técnica: i) las muestras de suelos WP, A, B, C, D, E, F, G extraídos en condiciones óxicas, ii) la muestras de suelo B y F anóxicas, iii) las muestras coloidales óxicas B y F, y iv) la muestra coloidal B anóxica. Para una caracterización más específica se midieron las muestras B y B coloidal (extraídas al aire libre) a baja temperatura (20 °K). Este descenso de temperatura provoca que las componentes paramagnéticas y/o superparamagnéticas a temperatura ambiente se ordenen magnéticamente a baja temperatura dando lugar a la aparición de un espectro mucho más definido y característico para cada especie (sextete magnético) que el que se observa a temperatura ambiente (doblete cuadrupolar).

Los coloides fueron aislados de las correspondientes DCFs siguiendo el protocolo descrito por Plathe y col. [144] (previamente explicado en el apartado III.2.1.2.3 del capítulo 2), pero empleando 80 mL de DCF, procedentes de cuatro réplicas diferentes para cada una de las muestras (B, B^{anox} y F).

5.1.5. Espectroscopía de absorción de rayos X de As y Fe

La DCF de la muestra WP y las DCF^{anox} de las muestras A-B-D-F-G fueron ultrafiltradas a través de membranas de 100 kDa, con el objetivo de obtener las fracciones coloidales (CF, 1000-10 nm) de las muestras. Cuatro membranas de cada muestra obtenidas de sucesivas ultrafiltraciones fueron apiladas sobre portas de poliéter éter-cetona (PEEK) empleando para ello cinta de Kapton®. Los espectros EXAFS fueron medidos en la línea 25A (Spline) del sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia) a temperatura ambiente. En este caso el espectro EXAFS se registró en la zona k del espectro hasta los 10.5 Å⁻¹ para el As y hasta los 7 Å⁻¹ para el Fe en todas las muestras, con medidas constantes cada 0.05 Å⁻¹ durante todo el EXAFS. La instrumentación y las condiciones de los espectros medidos son los mismos que se indicaron previamente en el apartado III.2.1.4 del capítulo 2. Los espectros replicados (entre 7-10 medidas por muestra) se promediaron y se analizaron mediante combinación lineal de espectros (LCF) con el programa Athena (software Demeter [112]). En el anexo A2 se muestran más detalles sobre el procedimiento de medida y la biblioteca de patrones de As y de Fe empleada.

5.1.6. Fases minerales estables y termodinámicamente favorables:

Modelización geoquímica

La estabilidad de los compuestos químicos presentes en el sistema natural se evaluó empleando tres programas de modelización geoquímica de especiación en el equilibrio: Visual MINTEQ [203], MINEQL+ [204] y PHREEQC (versión 2.18 [205]). Las constantes de formación de las fases minerales en el equilibrio fueron revisadas y actualizadas con las constantes descritas por Villalobos y col. [206].

Estos programas se emplearon para calcular las fases minerales termodinámicamente favorables, tanto en las muestras de suelo, como en las fracciones coloidales dispersables, identificando posibles diferencias entre ambas.

5.2. RESULTADOS

5.2.1. Caracterización de los horizontes del suelo

5.2.1.1. Propiedades físico-químicas y composición elemental de suelos y aguas

Las principales características físico-químicas de las dos muestras recogidas en el escombros (WP, WP-2) y de todas las columnas de muestreo (A-B-C-D-E-F-G) se presentan en la Tabla III.5.1. Destacan la mayor acidez y conductividad eléctrica (EC) de las muestras del escombros, en comparación con las muestras recogidas a lo largo del arroyo, que presentan valores de pH cercanos a la neutralidad. Las muestras recogidas a lo largo del cauce del arroyo presentan mayor capacidad de intercambio catiónico (ECEC) que las recogidas en la escombrera excepto en el caso de la columna G. Sin embargo, es destacable que las muestras del escombros tienen una mayor aportación del aluminio intercambiable (Al^{3+}) en la ECEC. Como era de esperar, las muestras del residuo minero presentan una textura más arenosa, mientras que el resto de muestras contienen mayor cantidad de limo, sobre todo para la muestra F.

Tabla III.5.1. Características físico-químicas de las muestras de suelo

	WP	WP-2	A	B	C	D	E	F	G
pH	3.45	3.74	6.80	6.65	6.24	6.69	6.71	6.54	6.64
EC ^a ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	137	88.4	66.7	30.8	60.6	16.0	54.8	22.3	18.8
<u>Intercambio catiónico ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$)</u>									
Ca ²⁺	0.63	1.12	34.4	28.6	22.5	14.2	26.6	8.96	2.57
Mg ²⁺	0.26	0.35	12.0	11.2	8.19	6.35	10.4	3.00	1.06
Na ⁺	0.18	0.47	0.79	0.68	0.89	0.46	0.69	0.23	0.14
K ⁺	0.13	0.28	1.22	1.11	1.43	0.97	1.17	0.23	0.16
Al ³⁺	1.11	2.24	0.07	0.04	0.08	0.01	0.01	0.01	0.01
ECEC ^b	2.3	4.4	48.4	41.7	33.1	22.0	38.9	12.4	3.9
<u>Carbono orgánico total (%)</u>									
TOC ^c	0.2	0.2	3.1	1.5	3.5	1.1	4.7	5.5	1.4
<u>Textura^d (%)</u>									
Arena	84	86	68	76	65	82	79	49	83
Limo	9	7	26	16	27	12	16	40	12
Arcilla	7	7	6	8	8	6	5	11	5

^a La conductividad eléctrica (EC) y el pH se midieron tras preparar disoluciones con agua ultrapura (relación 1:10 m/m) y agitar las muestras durante 24 horas

^b La capacidad efectiva de intercambio catiónico (ECEC) es la suma de las bases (Ca, Mg, Na, K) y del aluminio intercambiable

^c El carbono orgánico total (TOC) se determina por el método de digestión húmeda descrito por Walkley y Black [105]

^d La textura de las muestras de suelo se determina siguiendo el método de la pipeta descrito por Gee y Bauder [104]

La composición mineralógica de las muestras de residuo y suelo fue identificada por XRD en las correspondientes fracciones < 2 mm, y adicionalmente en el caso de las muestras WP, B, E y F, en la fracción < 2 μ m. Se observa que la fracción < 2 mm presenta una composición mineralógica parecida en todos los casos, constituida fundamentalmente por cuarzo y albita y pequeñas proporciones de filosilicatos junto con jarosita, esta última en el caso de las muestras de residuos (Tabla III.5.2.a). La fracción arcilla del residuo difiere notablemente de las muestras del suelo. En la primera se detectan montmorillonita, jarosita, illita y kaolinita como minerales mayoritarios mientras que en las muestras del suelo, illita, albita y microclina dominan en diferentes proporciones (Tabla III.5.2.b).

Tabla III.5.2.a. Principales fases minerales de las muestras de Bustarviejo (< 2 mm) determinadas por XRD

Muestra	Fases mayoritarias ^a				Fases minoritarias	
WP	Cuarzo	Microclina	Ilita	Albita	Kaolinita	Jarosita
WP-2	Cuarzo	Microclina	Ilita	Albita	Kaolinita	Jarosita
A	Cuarzo	Albita	Microclina		Ilita	Ortoclase
B	Cuarzo	Albita	Microclina		Ilita	Ortoclase
C	Cuarzo	Albita			Microclina	Ilita
D	Albita	Cuarzo	Ilita		Microclina	
E	Albita	Cuarzo	Ilita		Microclina	Kaolinita
F	Albita	Cuarzo			Ilita	Microclina
G	Albita	Cuarzo			Ilita	Ortoclase

^a Las fases mayoritarias son aquellas con una contribución mayor del 15%, mostrándose en orden de mayor a menor importancia

Tabla III.5.2.b. Composición mineralógica semi-cuantitativa de las fracciones arcilla (< 2 μ m) de las muestras seleccionadas

Muestra	M ^a	J	I	K	Q	A	Mc
	(%)						
WP	38	29	15	9	9		
B	2		62	35	1		
E	2		18	2	12	26	40
F	2		43	2	20	33	

^a M: Montmorillonita $[(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)]$, J: Jarosita $[KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6]$, I: Illita $[(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]]$, K: Kaolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, Q: Cuarzo $[SiO_2]$, A: Albita $[NaAlSi_3O_8]$, Mc: Microclina $[KAlSi_3O_8]$
 Los errores máximos son del 15% para los componentes mayoritarios, y del 25% para aquellos que su contribución total es menor del 20%

La digestión de las muestras de suelo asistida por microondas ofreció las concentraciones pseudototales mostradas en la Tabla III.5.3, indicando la elevada concentración de As y otros elementos tóxicos en el residuo minero. Esta concentración de metal(oid)es decrece con el aumento de la distancia al foco de contaminación. Al mismo tiempo, también se produce un descenso de la relación molar As/Fe con la distancia, sugiriendo una mayor importancia de oxohidróxidos de Fe en el cauce del arroyo.

Tabla III.5.3. Concentración pseudototal de las muestras de suelo

Muestra	Al	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb	As/ Fe ^b
	(mg kg ⁻¹) ^a							
WP	1550	364	6.9x10 ⁴	369	365	2.2x10 ⁴	3213	0.23
WP-2	1800	336	4.8x10 ⁴	271	295	6934	1639	0.11
A	2950	1060	2.7x10 ⁴	841	1297	3249	438	0.09
B	4120	957	3.4x10 ⁴	1886	1525	3313	448	0.07
C	4900	1131	4.3x10 ⁴	2462	1860	2944	334	0.05
D	2930	838	2.3x10 ⁴	1383	1172	2278	354	0.07
E	3030	1312	2.3x10 ⁴	3471	2155	2343	261	0.07
F	2440	668	2.1x10 ⁴	360	1331	816	172	0.03
G	2140	467	1.9x10 ⁴	281	1167	1041	182	0.04

^a Las concentraciones pseudototales fueron medidas tras adición de agua regia y digestión asistida por microondas [111]. Las desviaciones estándar proporcionadas por el ICP-OES para cada elemento analizado son: Al = ± 13.1 mg kg⁻¹, Mn = ± 1.2 mg kg⁻¹, Fe = ± 7.2 mg kg⁻¹, Cu = ± 0.7 mg kg⁻¹, Zn = ± 1.0 mg kg⁻¹, As = ± 0.3 mg kg⁻¹, Pb = ± 2.4 mg kg⁻¹

^b Relación molar As/Fe

Adicionalmente a las cuantificaciones llevadas a cabo en las muestras de suelo, se analizaron las aguas del cauce semi-permanente del arroyo natural. Las concentraciones elementales así como la acidez y la conductividad de estas aguas se presentan en la Tabla III.5.4. La muestra recogida en la salida de la mina muestra niveles muy elevados de Mn, Fe, Tl y Cu, comparado con el resto de muestras, indicando el efecto contaminante de estos residuos mineros abandonados sobre las aguas superficiales de la zona. La concentración de As se mantiene constante en la

zona del escombros (WP y WP-2) y en el cauce cercano a dichos puntos (A y C), pero aumenta con la distancia en el resto de las muestras.

Tabla III.5.4. Determinaciones ICP-MS de aguas recogidas a lo largo del cauce del arroyo

Muestra	pH	EC ($\mu S\ cm^{-1}$)	Mn	Fe	As	Tl	Pb
			(μg L ⁻¹)				
WP	3.92	237	204±8.8	250±31	32±1.7	0.083±0.005	14±0.3
WP-2	6.97	47.6	6.0±0.5	34±8.1	32±2.6	0.011±0.005	0.28±0.03
A	6.75	45.6	16.8±1	42±6.9	31±2.5	0.012±0.005	0.32±0.02
B	6.88	49.7	7.1±0.8	60±10	67±6.1	0.012±0.005	0.52±0.06
C	7.00	47.5	8.8±0.2	48±7.2	31±2.3	0.010±0.005	0.41±0.01
D	7.01	46.0	2.8±0.1	90±17	92±11	0.012±0.005	0.88±0.03
E	6.90	47.8	1.7±0.2	69±8.9	108±10	0.012±0.005	0.75±0.03
F	7.23	47.3	1.8±0.4	56±4.8	87±2.2	0.008±0.005	0.24±0.01

5.2.1.2. Fraccionamiento elemental en fase sólida: Extracción secuencial de elementos tóxicos

Los resultados de la extracción química secuencial (SEP) de diversos elementos en las muestras de la escombrera y suelos se presentan en las Tablas III.5.5.a y III.5.5.b. Tanto en las muestras del escombros (WP, WP-2) como en las muestras del arroyo cercanas al residuo (A-B-C), la mayor parte del As es extraído en la etapa IV (mezcla de acetato amónico y ácido acético 0.2 M) indicando la predominancia de oxohidróxidos de Fe débilmente cristalinos en la zona, de manera mucho más acusada en las muestras del residuo minero que en el resto de zonas (Tabla III.5.5.a). A partir de la muestra D, el As se encuentra en forma de complejos iónicos fuertemente adsorbidos, como indica la mayor extracción del elemento en la fase II (NaH_2PO_4 1 M) de la SEP. Esta tendencia cambia ligeramente en las dos últimas zonas de muestreo (F y G), donde la importancia del As coprecipitado con oxohidróxidos de Fe cristalinos se incrementa (Etapa V, Ti(III)-Citrato-EDTA-Carbonato 0.05 M). Respecto al contenido total de As extraído en la suma de todas las etapas, en general se observa un descenso del As extraído con la distancia al foco de contaminación (excepto para la muestra F) (Tabla III.5.5.b).

Para todas las muestras estudiadas excepto la F y la G, la mayor parte del Fe se extrae en la etapa IV, acorde con la gran extracción de As asociado a oxohidróxidos de Fe y con la mineralogía de la fracción arcilla de la zona (Tabla

III.5.2.b). La extracción total de Fe es mayor para las muestras del residuo minero (WP, WP-2) y las muestras más alejadas (F-G) que para las muestras intermedias. En cambio, las muestras WP, WP-2, A y G presentan una menor extracción de Al que el resto de muestras (Tablas III.5.5.a y III.5.5.b), destacando la mayor proporción de aluminosilicatos poco solubles en estas zonas.

Tabla III.5.5.a. Distribución de As, Fe y Al en la fase sólida de las muestras del residuo (WP y WP-2) y de las muestras A, B y C del cauce: Procedimiento de extracción secuencial (SEP)

Muestra	Etapa	As	Fe	Al
		(% extraído) ^a		
WP	I ^b	-	- ^c	1.8 ± 0.1
	II	10.1 ± 0.4	0.3 ± 0.05	6.3 ± 0.05
	III	15.9 ± 0.7	18.1 ± 1.3	20.4 ± 1.5
	IV	74.5 ± 0.9	32.4 ± 0.7	4.1 ± 0.2
	V	8.6 ± 0.1	23.7 ± 0.3	6.7 ± 0.1
	Sumatorio I-V ^d	109 %	75 %	39 %
WP-2	I	-	-	0.4 ± 0.1
	II	11.9 ± 0.2	0.4 ± 0.05	10.1 ± 0.1
	III	9.6 ± 0.3	10.7 ± 0.5	22.2 ± 1.1
	IV	54.3 ± 0.5	27.8 ± 1.0	5.7 ± 0.1
	V	9.9 ± 0.4	17.3 ± 0.7	4.8 ± 0.1
	Sumatorio I-V ^d	86 %	56 %	43 %
A	I	0.2 ± 0.05	-	0.1 ± 0.05
	II	9.3 ± 0.1	1.0 ± 0.05	16.0 ± 0.2
	III	12.5 ± 0.4	10.9 ± 0.2	20.0 ± 0.9
	IV	31.3 ± 3.2	10.5 ± 0.9	4.6 ± 0.6
	V	10.6 ± 1.0	10.9 ± 1.2	5.1 ± 0.5
	Sumatorio I-V ^d	64 %	33 %	46 %
B	I	0.2 ± 0.05	-	0.1 ± 0.05
	II	21.9 ± 2.4	0.6 ± 0.05	13.8 ± 1.0
	III	23.1 ± 0.6	22.9 ± 0.6	57.9 ± 0.2
	IV	25.6 ± 1.4	13.7 ± 0.4	7.3 ± 0.3
	V	8.3 ± 0.2	9.7 ± 0.3	5.1 ± 0.1
	Sumatorio I-V ^d	79 %	47 %	84 %
C	I	0.1 ± 0.05	-	0.1 ± 0.05
	II	27.5 ± 0.3	0.6 ± 0.05	11.3 ± 0.1
	III	18.8 ± 0.1	43.7 ± 1.8	89.3 ± 1.5
	IV	28.5 ± 1.2	14.7 ± 0.7	7.3 ± 0.1
	V	8.7 ± 0.1	9.0 ± 0.1	5.1 ± 0.2
	Sumatorio I-V ^d	84 %	68 %	113 %

^a Porcentajes de elemento extraído en cada etapa para cada una de las muestras estudiadas en comparación con las concentraciones pseudototales medidas previamente por ICP-OES (Tabla III.5.3), ± desviación estándar relativa (n = 3)

^b Las etapas de la SEP se encuentran descritas en la Tabla A5.1 (anexo A5)

^c La concentración pseudototal determinada por ICP-OES se encuentra por debajo del límite de cuantificación del instrumento

^d Indica la suma de los porcentajes obtenidos en las cinco etapas de extracción (I-II-III-IV-V)

^e CRM: Material de referencia "Montana Soil" que presenta las siguientes concentraciones certificadas: Al = 6.53 ± 0.09 %, Mn = 638 ± 28 mg kg⁻¹, Fe = 2.89 ± 0.06 %, Cu = 114 ± 2 mg kg⁻¹, Zn = 350 ± 5 mg kg⁻¹, As = 105 ± 8 mg kg⁻¹, Pb = 1162 ± 31 mg kg⁻¹

Tabla III.5.5.b. Distribución de As, Fe y Al en la fase sólida de las muestras D, E, F y G del cauce y del material de referencia: Procedimiento de extracción secuencial (SEP)

Muestra	Etapa	As	Fe	Al
		(% extraído) ^a		
D	I	0.3 ± 0.05	-	0.1 ± 0.05
	II	21.5 ± 0.6	0.7 ± 0.05	23.4 ± 0.3
	III	13.4 ± 0.3	12.5 ± 0.1	49.0 ± 1.4
	IV	17.1 ± 0.9	8.9 ± 0.5	5.3 ± 0.2
	V	5.6 ± 0.1	11.8 ± 0.3	4.3 ± 0.1
	Sumatorio I-V ^d	58 %	34 %	82 %
E	I	0.4 ± 0.05	-	0.1 ± 0.05
	II	24.1 ± 0.6	0.7 ± 0.05	20.9 ± 0.2
	III	14.4 ± 0.7	16.1 ± 0.8	57.2 ± 3.8
	IV	18.8 ± 0.3	11.0 ± 0.05	5.5 ± 0.2
	V	4.9 ± 0.1	10.6 ± 0.2	4.1 ± 0.1
	Sumatorio I-V ^d	63 %	38 %	88 %
F	I	0.4 ± 0.05	-	0.1 ± 0.05
	II	36.5 ± 0.4	1.2 ± 0.05	21.1 ± 0.2
	III	24.5 ± 0.4	27.2 ± 0.5	73.8 ± 1.2
	IV	15.3 ± 0.6	15.9 ± 0.1	11.4 ± 0.1
	V	36.9 ± 2.6	16.5 ± 1.8	17.7 ± 0.8
	Sumatorio I-V ^d	114 %	61 %	124 %
G	I	0.4 ± 0.05	-	0.1 ± 0.05
	II	11.7 ± 0.1	1.5 ± 0.05	15.5 ± 0.4
	III	9.0 ± 0.3	5.6 ± 0.2	25.5 ± 2.0
	IV	13.4 ± 0.1	13.7 ± 0.1	8.8 ± 0.1
	V	25.7 ± 1.2	7.4 ± 0.3	7.5 ± 0.9
	Sumatorio I-V ^d	60 %	28 %	57 %
CRM ^e	I	5.2 ± 0.3	-	0.1 ± 0.05
	II	16.9 ± 1.4	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.05
	III	16.1 ± 0.8	2.0 ± 0.2	0.6 ± 0.05
	IV	13.1 ± 4.4	2.7 ± 0.05	0.3 ± 0.05
	V	13.0 ± 0.4	10.3 ± 0.3	0.1 ± 0.05
	Sumatorio I-V ^d	64 %	16 %	2 %

^a Porcentajes de elemento extraído en cada etapa para cada una de las muestras estudiadas en comparación con las concentraciones pseudototales medidas previamente por ICP-OES (Tabla III.5.3), ± desviación estándar relativa (n = 3)

^b Las etapas de la SEP se encuentran descritas en la Tabla A5.1 (anexo A5)

^c La concentración pseudototal determinada por ICP-OES se encuentra por debajo del límite de cuantificación del instrumento

^d Indica la suma de los porcentajes obtenidos en las cinco etapas de extracción (I-II-III-IV-V)

^e CRM: Material de referencia "Montana Soil" que presenta las siguientes concentraciones certificadas: Al = 6.53 ± 0.09 %, Mn = 638 ± 28 mg kg⁻¹, Fe = 2.89 ± 0.06 %, Cu = 114 ± 2 mg kg⁻¹, Zn = 350 ± 5 mg kg⁻¹, As = 105 ± 8 mg kg⁻¹, Pb = 1162 ± 31 mg kg⁻¹

Aunque el material de referencia certificado SRM2711 "Montana Soil" no presenta información acerca de las fases minerales o la especiación de los elementos tóxicos, el hecho de que los porcentajes obtenidos las extracciones de As sean similares a los encontrados para las muestras de suelo indica la viabilidad de la técnica para extraer dicho elemento.

5.2.1.3. Observaciones y análisis por microscopía electrónica de barrido

Se analizó la fracción tamizada < 2 mm de las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), obteniendo las imágenes que se presentan en las Figuras III.5.3 y III.5.4.

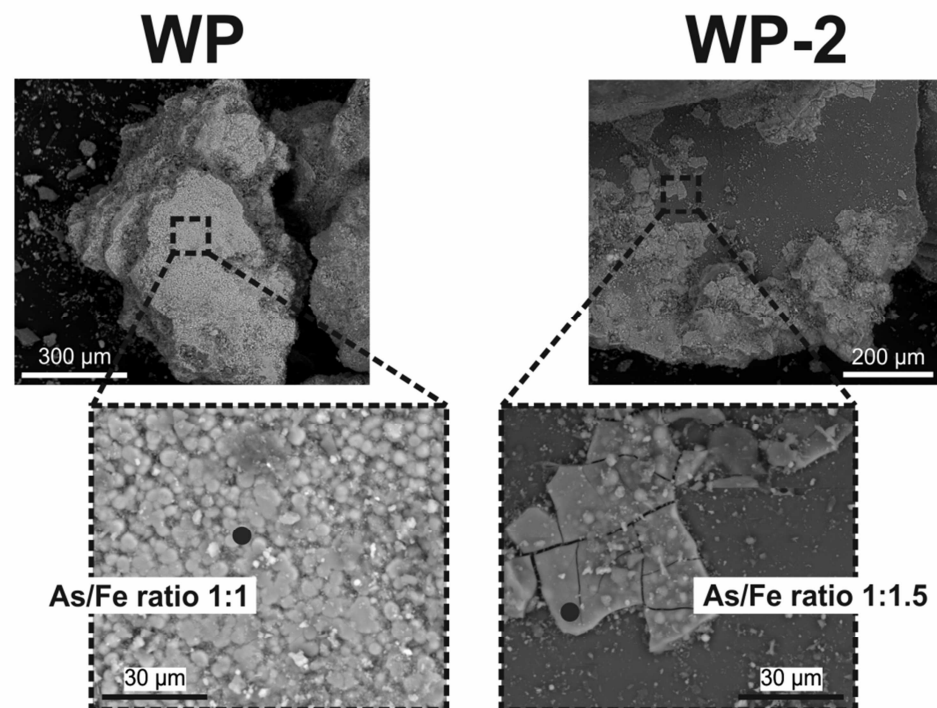


Figura III.5.3. Imágenes ESEM del residuo minero de Bustarviejo. El círculo negro indica la zona seleccionada para análisis EDS.

La microscopía SEM aplicada sobre las muestras de los residuos indica una elevada proporción de As en todos los casos, con relaciones molares respecto al Fe cercanas a la 1:1 (Figura III.5.3). Las muestras recogidas a lo largo del cauce del arroyo muestran As principalmente asociado a oxohidróxidos de Fe formando recubrimientos sobre aluminosilicatos y otras fases de cuarzo. Consecuentemente, estas estructuras presentan una menor relación molar As/Fe que las calculadas por EDS en el residuo minero (Figura III.5.4). Destaca también la presencia de pequeñas partículas de materia orgánica con recubrimientos metálicos de Fe, Al y/o Mn en los que se detectan otros metales tales como As, Cu, Zn, etc.

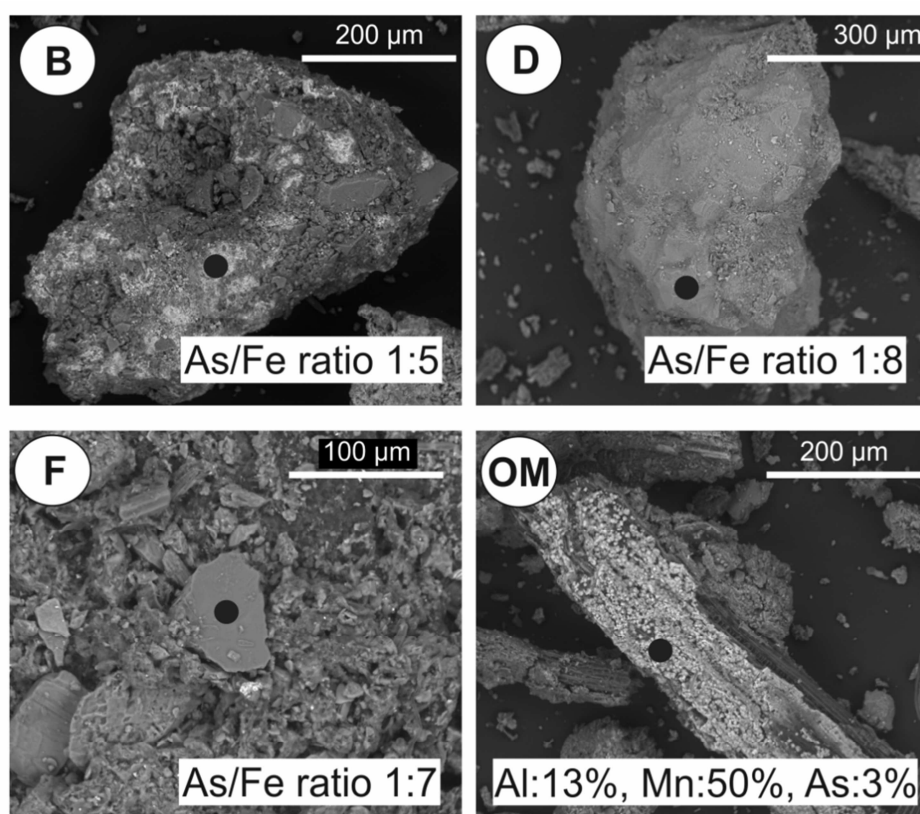


Figura III.5.4. Imágenes ESEM de las columnas B, D y F, así como una alícuota de materia orgánica (OM) detectada en la columna E, con fuertes recubrimientos metálicos. El círculo negro indica la zona seleccionada para análisis EDS.

5.2.1.4. Especiación de fases minerales de Fe: Espectroscopía

Mössbauer

Los espectros registrados a temperatura ambiente para las muestras de suelo se presentan en la Figura III.5.5. Todos los espectros están dominados por un intenso doblete paramagnético cuyos parámetros Mössbauer permiten asociarlo con la presencia de Fe(III) en coordinación octaédrica con átomos de oxígeno [207]. Todos los espectros presentan, además, un segundo doblete de menor intensidad característico del Fe(II) octaédrico (Tabla III.5.6).

Tabla III.5.6. *Parámetros Mössbauer de las diferentes componentes ajustadas a los espectros registrados a temperatura ambiente o a baja temperatura*

<i>Espectro Mössbauer registrado a temperatura ambiente</i>				
Componente	δ^a (mm s⁻¹)	$\Delta / 2\epsilon^b$ (mm s⁻¹)	H^c (T)	Asignación
Doblete	0.36	0.74	-	Fe(III) en ilita u oxohidróxidos de Fe(III)
Doblete	1.09	2.67	-	Fe(II) en ilita
Sextete	0.37	-0.21	51.0	Hematita
Sextete	0.35	-0.26	31.1	Goethita
<i>Espectro Mössbauer registrado a 20 °K</i>				
Componente	δ^a (mm s⁻¹)	$\Delta / 2\epsilon^b$ (mm s⁻¹)	H^c (T)	Asignación
Doblete	0.46	0.76	-	Fe(III) en ilita u oxohidróxidos de Fe(III)
Doblete	1.29	2.82	-	Fe(II) en ilita
Sextete	0.49	-0.22	49.4	Goethita
Sextete	0.55	0.05	44.5	Ferrihidrita / Lepidocrocita

^a δ : Desplazamiento isométrico

^b Δ : Desdoblamiento cuadrupolar (se aplica a dobletes); 2ϵ : Desplazamiento cuadrupolar (se aplica a sextetes)

^c H: Campo magnético hiperfino

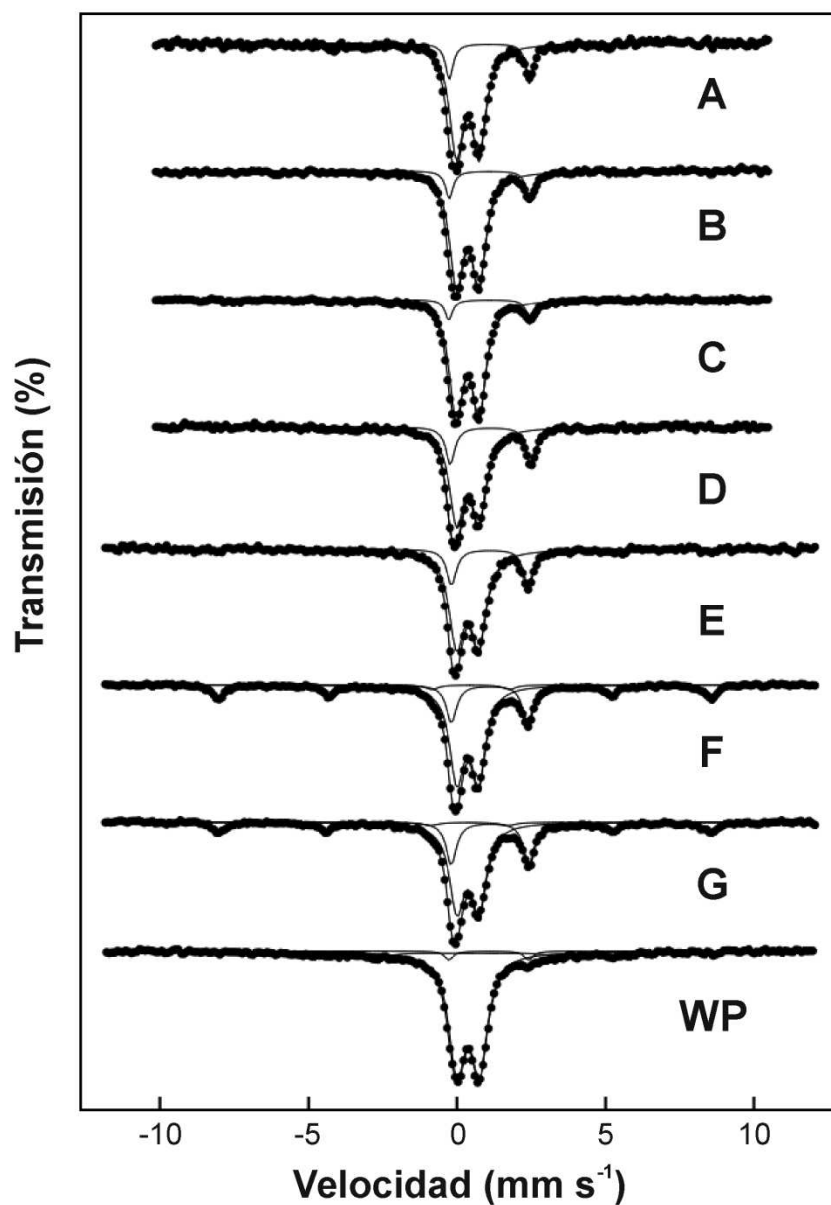


Figura III.5.5. Espectros Mössbauer registrados sobre las muestras de suelo medidos a temperatura ambiente.

La proporción relativa $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ varía según la muestra estudiada. Suponiendo válida la aproximación habitual de considerar las fracciones libres de retroceso iguales para todas las fases presentes, los porcentajes espectrales

recogidos en la Tabla III.5.7 representarían las concentraciones de cada una de las fases existentes en las muestras analizadas.

Tabla III.5.7. Áreas relativas, en tanto por ciento, de las diferentes componentes encontradas en los espectros

Muestra	Fe(III) doblete	Fe(II) doblete	Fe(III) hematita	Fe(III) goethita	Fe(III) ferrih/ lepido	Fe(II)/ Fe(III) ^a
WP	81	3		26		0.03
A	84	16				0.19
B	88	12				0.14
C	91	9				0.10
D	79	21				0.27
E	80	20				0.25
F	64	17	19			0.20
G	63	15	22			0.18
B anox	86	14				0.16
F anox	75	15	10			0.18
B 20 °K	44	13		8	35	0.15

^a Relación Fe(II)/Fe(III) encontrada tras ajustar las áreas de los espectros Mössbauer

Con el fin de obtener información más precisa sobre la naturaleza de las fases de Fe(III) se propuso la adquisición de algunos espectros a baja temperatura (20 °K). A esta temperatura los posibles efectos de superparamagnetismo desaparecen. Asimismo, los oxohidróxidos que son paramagnéticos a temperatura ambiente se ordenan y sus dobletes son reemplazados por sextetes magnéticos, lo que facilita la diferenciación de estos oxohidróxidos de Fe [208]. Si por el contrario este doblete correspondiera a átomos de Fe(III) presentes en sitios octaédricos de la red de un filosilicato o de otro mineral de arcilla, a 20 °K se seguiría obteniendo un doblete porque las interacciones magnéticas en estos compuestos son suficientemente débiles como para que no se observe ordenamiento magnético ni siquiera al disminuir la temperatura de adquisición del espectro. Algo similar ocurre con los compuestos de Fe(II) presentes en estos tipos de muestras, los cuales no suelen ordenarse magnéticamente a 20 °K. En el caso de la muestra B, gracias al descenso de temperatura se consiguió distinguir una gran contribución de la ferrihidrita/lepidocrocita (35%) así como un 8% de goethita, dentro del ordenamiento magnético que sufrió el doblete de Fe(III) (Tabla III.5.7).

5.2.1.5. Especiación de As y Fe por espectroscopía de absorción de rayos X

La combinación lineal (LCF) de espectros EXAFS de las muestras de suelo seleccionadas se presenta en la Tabla III.5.8 y en la Figura III.5.6. Los resultados para el As subrayan la importancia de los oxohidróxidos de Fe(III), como la ferrihidrita, en la adsorción de As(V), siendo esta fase la que controla la retención de As en las muestras de suelo analizadas (B-D-F-G) seguida en importancia por la goethita. En la muestra del residuo minero (WP), además del 56% de ferrihidrita, se obtiene una contribución del 26% de escorodita y del 17% de jarosita.

En el caso de los espectros de Fe, la muestra WP refleja la presencia mayoritaria de escorodita (70%) como subproducto de la oxidación de arsenopirita del residuo minero, y clorita (29%), que sugiere la presencia de Fe(II) procedente de esta arsenopirita en forma de óxidos mixtos de Fe(II)/Fe(III). Sin embargo, las muestras del arroyo muestran una composición muy diferente a la del WP, presentando todas ellas una mezcla de ilita (49-59%) y de hidroxisulfatos de Fe(III) poco cristalinos (schwertmannita: 35-46%).

Tabla III.5.8. Combinación lineal de espectros EXAFS de las muestras de suelo calculadas por Athena

As_EXAFS ^a							
Muestra	As-FH ^b (%)	Esco ^c (%)	As-Jar ^d (%)	As-Goe ^e (%)	Total ^f (%)	Factor R ^g	χ ² red. ^h
WP	56.0	26.2	16.9		99.1	0.010	0.171
B	97.3			1.6	98.9	0.014	0.330
D	70.5			23.1	93.6	0.021	0.487
F	85.8			11.0	96.8	0.021	0.489
G	70.7			22.1	92.8	0.052	1.08
Fe_EXAFS ⁱ							
Muestra	Esco ^c (%)	Clorita ^j (%)	Ilita ^k (%)	Schw ^l (%)	Total (%)	Factor R ^g	χ ² red. ^h
WP	70.5	28.9			99.4	0.057	0.334
B			59.1	35.1	94.2	0.051	0.259
D			49.1	45.7	94.8	0.034	0.225
F			36.8	53.8	90.6	0.014	0.095

^a Se aplicó la combinación lineal (LCF) sobre el rango k: 2–10.5 Å de los espectros EXAFS de As

^b Arsénico (V) adsorbido sobre ferrihidrita [Fe₅O₈H·4H₂O]

^c Escorodita [FeAsO₄·2H₂O]

^d Arsénico (V) adsorbido sobre jarosita [KFe₃(OH)₆(SO₄)₂]

^e Arsénico (V) adsorbido sobre goethita [α-FeO(OH)]

^f Suma de todos los ajustes calculados por LCF

^g Suma normalizada del cuadrado de los residuales obtenidos en el ajuste [$R = \sum(\text{datos-ajuste})^2 / \sum \text{datos}^2$]

^h La bondad del ajuste se evalúa con el estadístico χ^2 reducido [= (factor F) / (no. de puntos – no. de variables)]

ⁱ Se aplicó la combinación lineal (LCF) sobre el rango k: 2–7 Å de los espectros EXAFS de Fe

^j Clorita [(Mg_{5.54}Fe^{II}_{3.02}Fe^{III}_{0.94}Al_{2.48})(Si_{5.33}Al_{2.66})O₂₀(OH)₁₆] – óxido mixto de Fe(II)/Fe(III)

^k Illita [(K, H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂, H₂O]]

^l Schwertmannita [Fe₈O₈(OH)₆(SO₄)_n·nH₂O]

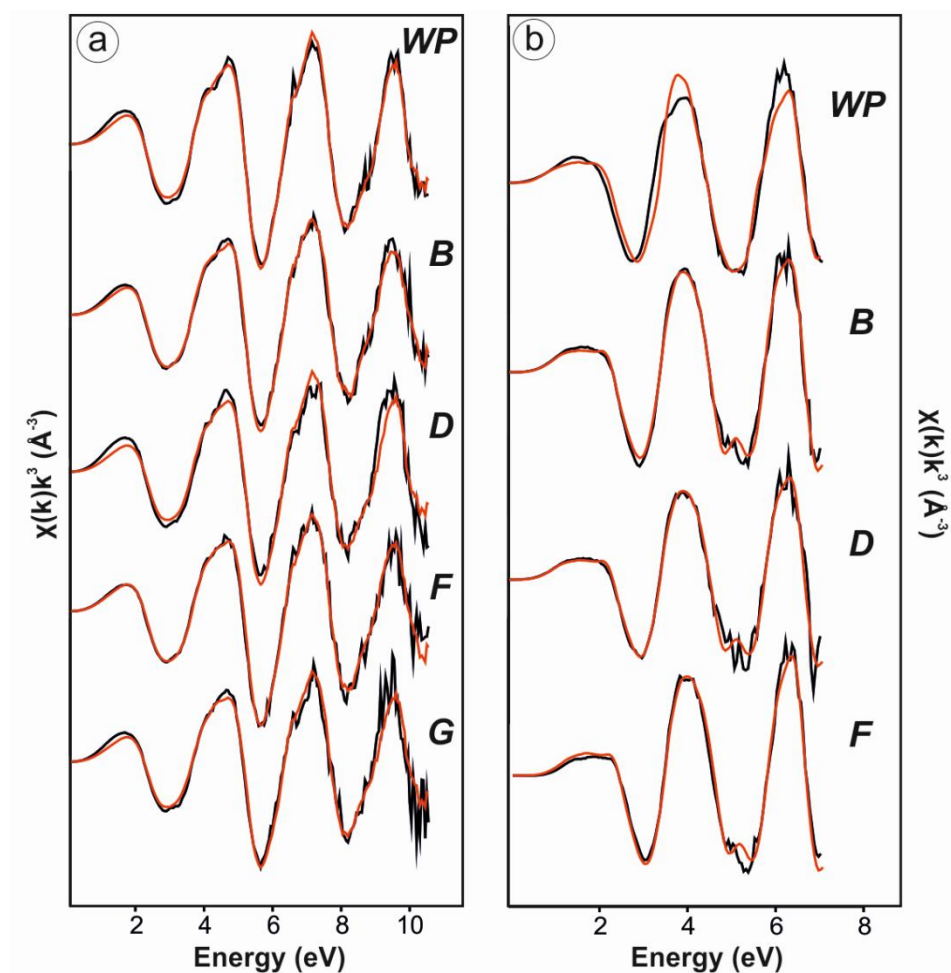


Figura III.5.6. Espectros EXAFS de As (a) y de Fe (b) de las muestras de suelo. En línea negra se presenta la media de los espectros medidos para cada muestra, mientras en rojo se indica la mejor combinación lineal (LCF) obtenida.

5.2.2. Caracterización de la fracción coloidal dispersable

5.2.2.1. Determinación elemental y cuantificación de coloides

En la Tabla III.5.9.b se muestran las concentraciones elementales de las fracciones coloidales dispersables (DCF, ≤ 1000 nm) y de las fracciones disueltas (DF, < 10 nm) medidas por ICP-OES. Asimismo, se indica la concentración de la fracción coloidal propiamente dicha (CF, 1000-10 nm) que se define como la diferencia entre las dos concentraciones anteriores. Destaca la baja concentración de As en las DCF las dos muestras tomadas en los escombros, sobre todo teniendo en cuenta las concentraciones un orden de magnitud mayor en las DCF de las muestras recogidas a lo largo del arroyo. En general, la mayor parte de los metales y del As de las muestras A-B-C-D-E-F-G se encuentran asociados a la CF, indicando la escasa contribución de estos elementos a la fracción disuelta. Tal y como era de esperar atendiendo a la mineralogía de la zona, el As y el Fe son los componentes mayoritarios de las fracciones coloidales de las muestras del arroyo, aunque también se describen importantes concentraciones de Cu y Pb en las CF de estas muestras.

Adicionalmente, se llevó a cabo la cuantificación de la masa coloidal de todas las DCF analizadas (Tabla III.5.9.a). Teniendo en cuenta las concentraciones de As y Fe en las CF (Tabla III.5.9.b), se obtienen elevadas concentraciones de As y de Fe por masa coloidal calculada. La relación molar As/Fe va disminuyendo desde las DCF de las muestras WP y WP-2, hasta las DCF de las últimas muestras determinadas.

Tabla III.5.9.a. Masa de coloides de la DCF y concentración de As y Fe coloidal

Muestra	Coloides	As	Fe	As/ Fe ^c
	(mg kg ⁻¹) ^a	(mg kg coloide ⁻¹) ^b		
WP	1395 ± 313	1434	2796	0.15
WP-2	2062 ± 227	340	1698	0.12
A	8788 ± 618	9729	92174	0.08
B	9206 ± 367	10178	87987	0.09
C	6387 ± 51	4212	48537	0.06
D	7744 ± 639	9478	71021	0.10
E	8894 ± 1456	7420	69707	0.08
F	7989 ± 496	2616	58830	0.04
G	7869 ± 488	1347	30498	0.04

^a Masa coloidal (calculada siguiendo el método de Plathe y col [144]) por kilogramo de muestra de suelo, \pm desviación estándar calculada mediante la determinación de tres alícuotas diferentes

^b Concentraciones de As y Fe en la CF (Tabla III.5.9.b) por kilogramo de coloide

^c Relación molar As/Fe de las diferentes DCF (Tabla III.5.9.b)

Tabla III.5.9.b. Concentración pseudototal de las fracciones coloidales y disueltas

Muestra		As	Fe	Al	Cu	Pb
		<i>(mg L⁻¹)^a</i>				
WP	DCF	0.23±0.05	1.13±0.22	0.73±0.06	0.22±0.01	0.04±0.01
	DF	0.03±0.01	0.74±0.29	0.64±0.08	0.23±0.02	0.01±0.01
	CF ^b	0.20	0.39	0.09	- ^c	0.03
WP-2	DCF	0.08±0.02	0.48±0.22	0.65±0.15	0.16±0.03	0.02±0.01
	DF	0.01±0.01	0.13±0.16	0.26±0.07	0.18±0.02	0.01±0.01
	CF ^b	0.07	0.35	0.39	- ^c	0.01
A	DCF	8.67±0.14	81±0.4	104±0.1	2.86±0.09	1.65±0.34
	DF	0.12±0.04	0.03±0.03	0.06±0.03	0.06±0.03	0.01±0.01
	CF ^b	8.55	~81	~104	2.80	1.64
B	DCF	9.58±0.16	81±0.5	84±0.2	3.85±0.12	1.59±0.38
	DF	0.21±0.03	0.03±0.03	0.05±0.04	0.21±0.04	0.01±0.01
	CF ^b	9.37	~81	~84	3.64	1.58
C	DCF	2.70±0.08	31±0.7	33±0.2	1.93±0.20	0.43±0.13
	DF	0.01±0.01	0.03±0.03	0.06±0.04	0.04±0.01	0.01±0.01
	CF ^b	2.69	~31	~33	1.89	0.42
D	DCF	7.54±0.19	55±0.6	68±0.2	4.80±0.17	1.44±0.35
	DF	0.20±0.06	0.03±0.03	0.08±0.07	0.23±0.05	0.01±0.01
	CF ^b	7.34	~55	~68	4.57	1.43
E	DCF	6.76±0.12	62±0.6	79±0.4	7.24±0.19	1.20±0.20
	DF	0.16±0.07	0.03±0.03	0.05±0.03	0.32±0.04	0.01±0.01
	CF ^b	6.60	~62	~79	6.92	1.19
F	DCF	2.31±0.18	47±0.5	76±0.3	0.87±0.08	0.60±0.37
	DF	0.22±0.07	0.03±0.03	0.05±0.02	0.06±0.01	0.01±0.01
	CF ^b	2.09	~47	~76	0.81	0.59
G	DCF	1.29±0.21	24±0.3	37±0.1	0.46±0.16	0.32±0.21
	DF	0.23±0.07	0.03±0.03	0.06±0.05	0.04±0.01	0.01±0.01
	CF ^b	1.06	~24	~37	0.42	0.31

^a Concentración pseudototal \pm desviación estándar calculada por ICP-OES tras digestión con agua regia + ataque microondas. La desviación estándar de cada medida fue calculada mediante la determinación de tres alícuotas diferentes

^b La concentración de la fracción coloidal (CF, 1000-10 nm) se calcula como la diferencia entre la fracción coloidal dispersable (DCF, \leq 1000 nm) y la fracción disuelta (DF, $<$ 10 nm)

^c La concentración en la CF resulta insignificante y la mayor parte del elemento se encuentra en la DF

5.2.2.2. Distribución por tamaños de la fracción coloidal dispersable y de los metal(oid)es asociados por fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico

Las DCF de las muestras localizadas a lo largo del cauce del arroyo fueron medidas por fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico acoplado a espectrómetro de masas (AF4-UV-Vis-ICP-MS). Los máximos de distribución coloidal muestran variaciones importantes según la DCF analizada. Los coloides extraídos en la muestra F presentan el menor tamaño coloidal con aproximadamente 405 nm, mientras los coloides lixiviados de la muestra C tienen un máximo cercano a los 592 nm. Las DCF de A, B, E y G, sin embargo, muestran máximos coloidales similares, cercanos a los 455 nm (Tabla III.5.10). La caracterización por tamaños de los coloides asociados a Al, Fe y As muestra valores similares entre sí para cada muestra analizada (Figura III.5.7).

Asimismo, se observan recuperaciones mayores para los coloides asociados a Al, Fe y As en las muestras A, B, D y E respecto a las fracciones medidas por AF4-UV-Vis. La DCF lixiviada de la muestra G, en cambio, presenta una mayor recuperación que las recuperaciones de elementos asociados a coloides medidas por AF4-ICP-MS, mientras que las muestras F y C presentan recuperaciones similares tanto por ICP-MS como por UV-Vis. La menor de las recuperaciones coloidales se obtiene en la muestra C, mientras las muestras F y G presentan unas recuperaciones coloidales mayores del 50% (Tabla III.5.10).

Tabla III.5.10. Valores medios del tamaño coloidal y recuperaciones halladas en las determinaciones de las DCF por AF4 ^a

Muestra	AF4-UV-Vis		AF4-ICP-MS					
	Tamaño ^b (nm)	Rec. ^c (%)	Al		Fe		As	
			Tam. ^b (nm)	Rec. ^c (%)	Tam. ^b (nm)	Rec. ^c (%)	Tam. ^b (nm)	Rec. ^c (%)
A	457	47.9	273	65.2	266	68.4	261	53.1
B	467	48.8	264	71.9	257	67.8	254	68.2
C	592	28.8	335	27.4	333	29.8	332	29.9
D	544	35.9	306	48.7	307	53.8	305	40.4
E	454	33.2	262	46.9	251	46.4	254	35.2
F	405	53.8	234	56.3	221	55.5	238	43.6
G	447	61.7	251	45.7	245	52.0	246	41.3

^a Los valores mostrados son el promedio de la inyección por duplicado de la DCF

^b Tamaño máximo de la distribución encontrada por AF4(-UV-Vis-ICP-MS)

^c Recuperaciones (en porcentaje) obtenidas para las distintas DCF

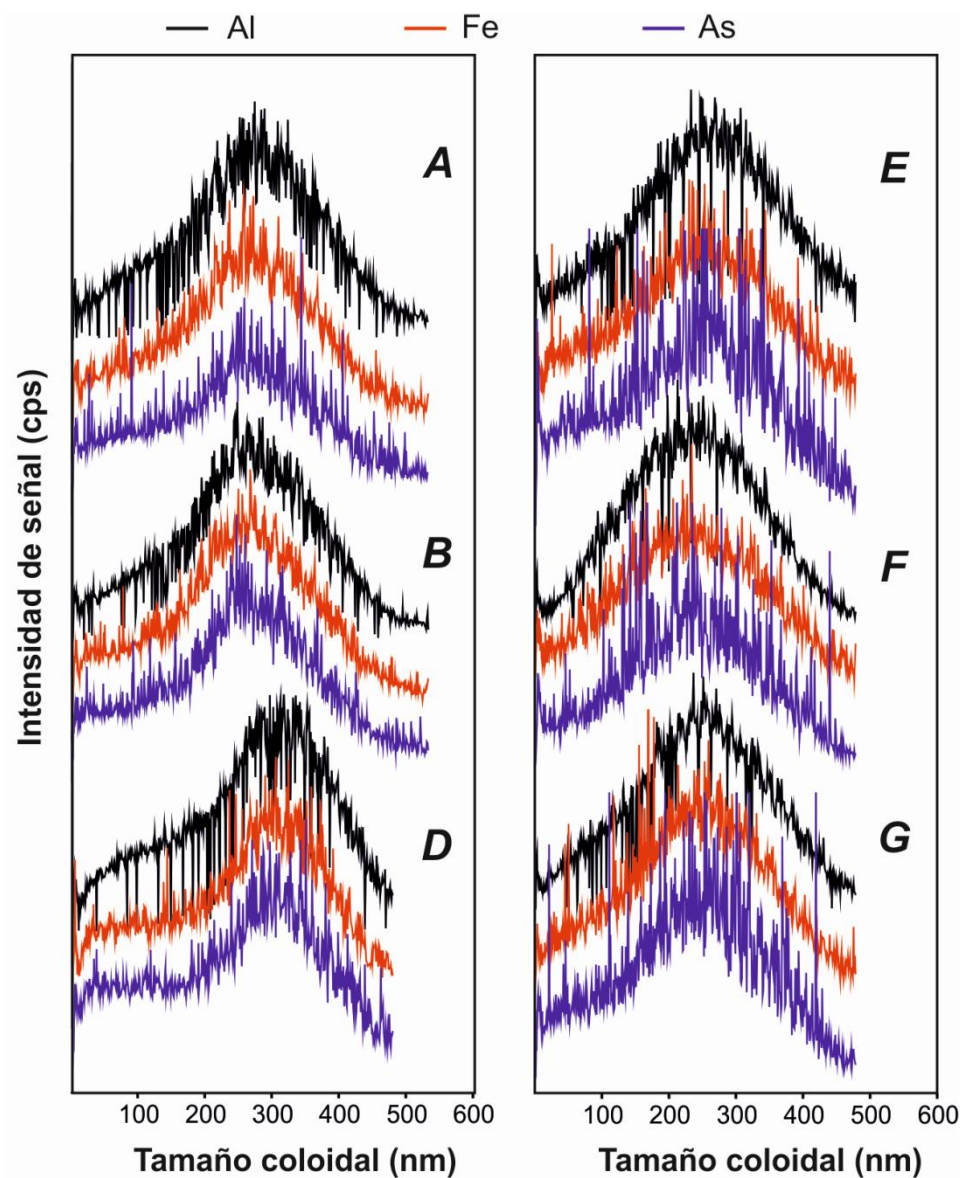


Figura III.5.7. Fractogramas AF4-ICP-MS de las DCF analizadas (excepto la muestra C) en los cuales se muestran las distribuciones de Al (negro), Fe (rojo) y As (azul) asociados a la materia coloidal.

5.2.2.3. Observación de la fracción coloidal dispersable por microscopía electrónica de transmisión

La observación de las DCF de las muestras seleccionadas mediante microscopía electrónica de transmisión revela la presencia de fases coloidales de

tamaño entre 100 y 300 nm (Figura III.5.8). La sonda EDS muestra contenidos variables de Fe y As, incrementando la concentración de Fe conforme se avanza a lo largo del cauce del arroyo, desde proporciones As/Fe cercanas al 1:1 en la DCF del WP, hasta una proporción As/Fe igual a 1:10 en la DCF de la muestra F.

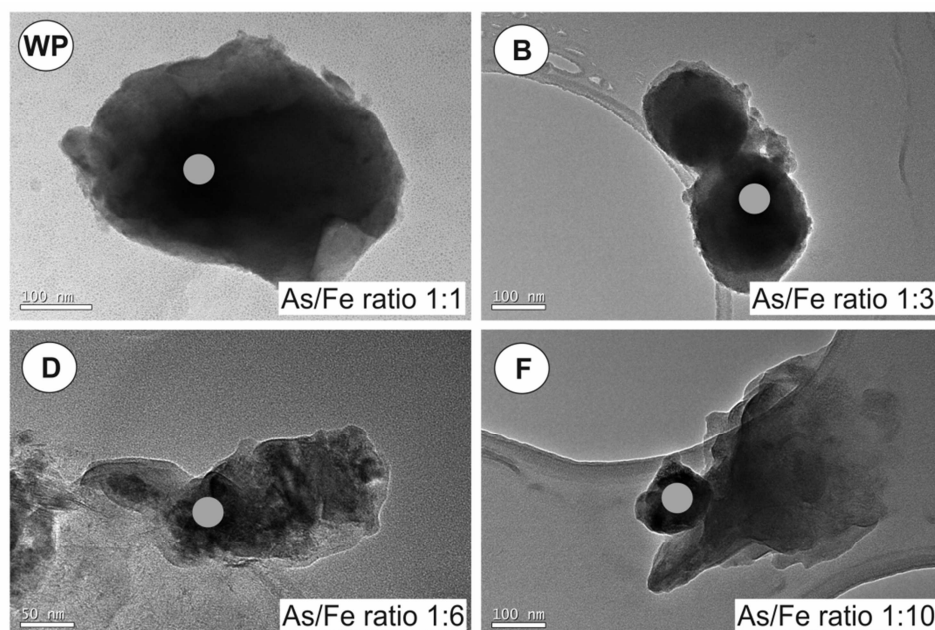


Figura III.5.8. Imágenes TEM de las fracciones coloidales dispersables seleccionadas con la relación As/Fe calculada por EDS. El círculo gris indica la zona seleccionada para análisis EDS.

5.2.2.4. Especiación de Fe mediante espectroscopía Mössbauer

Se midieron por espectroscopía Mössbauer tres fracciones coloidales (B, B anóxica y F) para evaluar la distinta especiación de las fracciones coloidales respecto a las de suelo y para comprobar si existen diferencias entre los coloides extraídos en condiciones anóxicas y los aislados en condiciones atmosféricas. Los resultados indicaron un 98% de Fe(III) y un 2% de Fe(II) para la muestra B coloidal, un 97% de Fe(III) y un 3% de Fe(II) para la muestra B coloidal anóxica y un 92% de Fe(III), con un 5% de Fe(II) y un 3% de hematita para la muestra F coloidal. Al comparar estos resultados con los valores hallados para las muestras de suelo B y F (Tabla III.5.7), destaca la mayor proporción de Fe(III) en ambas muestras coloidales en comparación con el suelo de partida, lo que refuerza la idea

de los oxohidróxidos de Fe(III) de tamaño nanométrico como fases portadoras del As en las fracciones coloidales dispersables. La muestra B coloidal anóxica moviliza un contenido un poco mayor de Fe(II) que la fase B coloidal, aunque los valores son bastante cercanos.

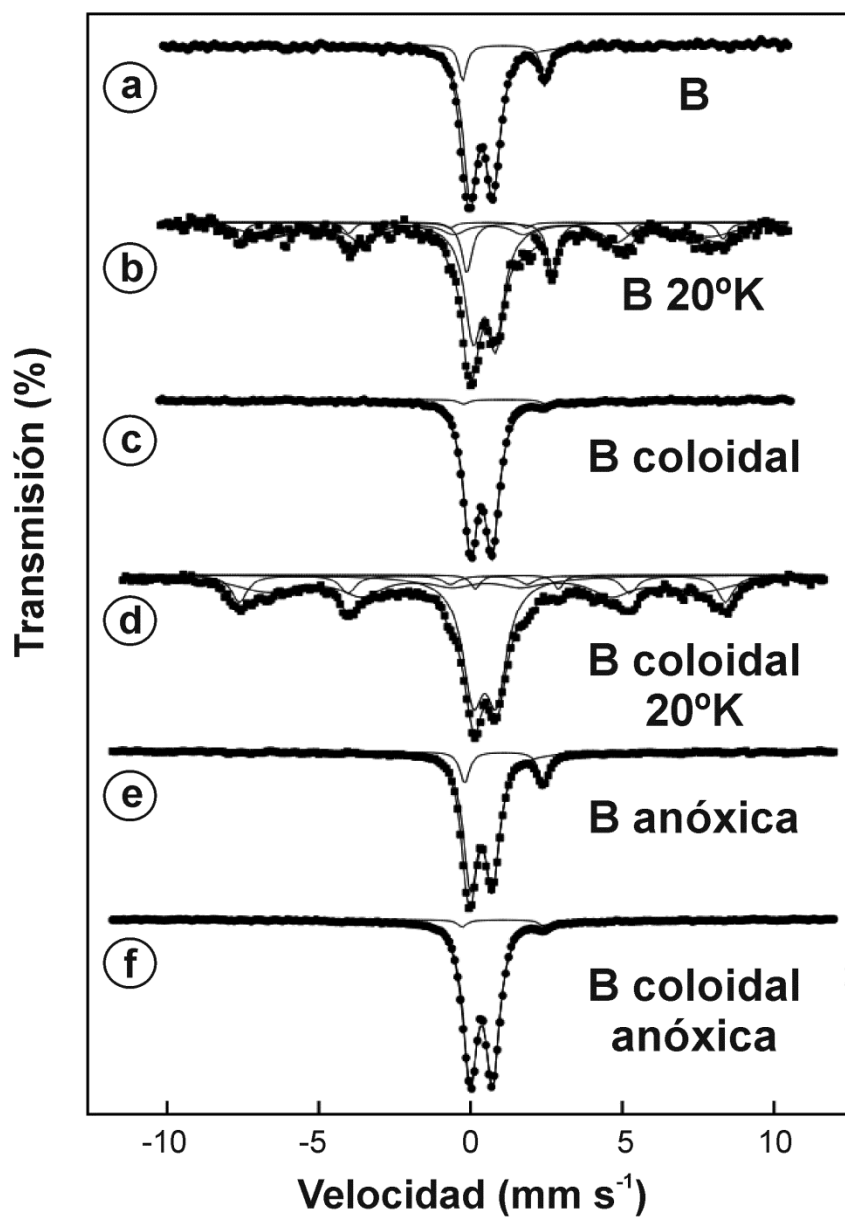


Figura III.5.9. Espectros Mössbauer registrados sobre la muestra B a temperatura ambiente (a, c, e y f) y a 20 °K (b y d), tanto para la muestra de suelo, la muestra anóxica, la muestra coloidal y la muestra coloidal anóxica.

Al mismo tiempo se midió la muestra B coloidal a baja temperatura (20 °K), mostrando un 42% de doblete de Fe(III), un 2% de doblete de Fe(II), un 26% de goethita y un 40% de goethita/lepidocrocita. Aunque los espectros medidos a 20 °K siguen dominados por un intenso doblete correspondiente a Fe(III) (Figura III.5.9), se observa la aparición de una componente magnética ancha que estaba ausente en los espectros registrados a temperatura ambiente. Esta componente magnética ancha se ajusta en ambos casos a dos sextetes magnéticos diferentes. Dichos parámetros permiten la asignación de una de las componentes magnéticas a goethita y de la otra a ferrihidrita o lepidocrocita [208].

5.2.2.5. Especiación de As y Fe coloidal por espectroscopía de absorción de rayos X

Los espectros EXAFS de As de las fracciones coloidales (CF) muestran la contribución mayoritaria de la ferrihidrita como vector coloidal de transporte de As en las muestras del cauce del arroyo, junto con contribuciones menores de goethita, beudantita o jarosita. La CF de la muestra WP también presenta un contenido importante de ferrihidrita (51%) junto con escorodita (36%) y la goethita (15%) (Tabla III.5.11, Figura III.5.10).

Tabla III.5.11. Combinación lineal de espectros EXAFS de las muestras coloidales calculadas por Athena

As_EXAFS ^a									
Muestra	As-FH ^b (%)	Esco ^c (%)	As-Goe ^d (%)	Beude ^e (%)	As-Jar ^f (%)	Total (%)	Factor R ^g	χ ² red ^h	
WP	50.8	35.9	15.1			101.8	0.017	0.438	
B	97.1		6.3			103.4	0.017	0.456	
D	92.3		7.8			100.1	0.022	0.552	
F	90.1			13.4		103.5	0.091	2.53	
G	96.3				4.2	100.5	0.041	1.02	
Fe_EXAFS ⁱ									
Muest.	Esm ^j (%)	Sch ^k (%)	Pb-Jar ^l (%)	FH (%)	Ili ^m (%)	Jar ^f (%)	Total (%)	Factor R ^g	χ ² red ^h
WP	36.2	34.2	33.9				104.3	0.008	0.100
B	28.0		14.1	66.1			108.2	0.019	0.176
D	15.6	62.9	16.0				94.5	0.006	0.058
F		58.0			26.9	20.9	105.8	0.008	0.090

- ^a Se aplicó la combinación lineal (LCF) sobre el rango k : 2–10.5 Å de los espectros EXAFS de As
^b Arsénico (V) adsorbido sobre ferrihidrita [$\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]
^c Escorodita [$\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$]
^d Arsénico (V) adsorbido sobre goethita [$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$]
^e Beudantita [$\text{PbFe}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{AsO}_4$]
^f Arsénico (V) adsorbido sobre jarosita [$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$]
^g Suma normalizada del cuadrado de los residuales obtenidos en el ajuste [$R = \sum(\text{datos-ajuste})^2 / \sum \text{datos}^2$]
^h La bondad del ajuste se evalúa con el estadístico χ^2 reducido [= (factor F) / (no. de puntos – no. de variables)]
ⁱ Se aplicó la combinación lineal (LCF) sobre el rango k : 2–7 Å de los espectros EXAFS de Fe
^j Esmectita [$\text{Ca}_{0.17}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$]
^k Schwertmannita [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$]
^l Plumbo-jarosita [$\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$]
^m Illita [(K, H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂, H₂O]]

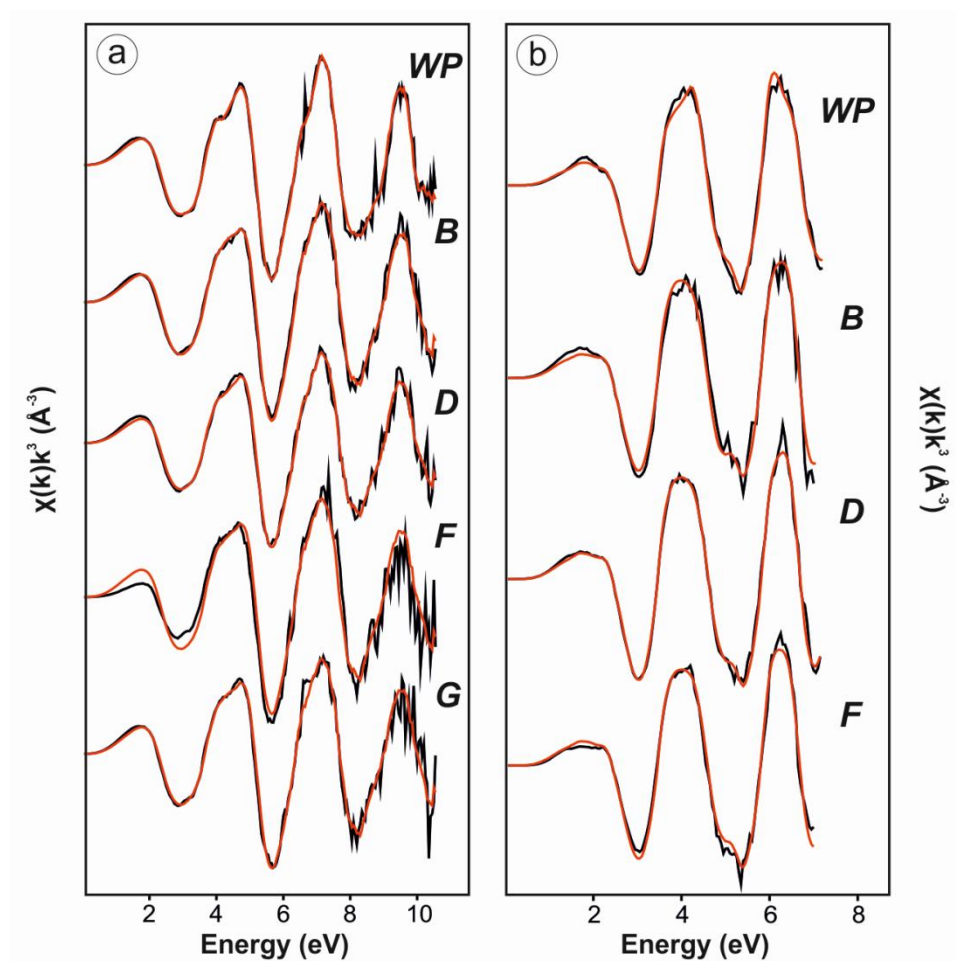


Figura III.5.10. Espectros EXAFS de As (a) y de Fe (b) de las muestras coloidales estudiadas. En línea negra se presenta la media de los espectros medidos para cada muestra, mientras en rojo se indica la mejor combinación lineal (LCF) obtenida.

Por otra parte, los EXAFS de Fe indican la importancia de la esmectita y la illita en la fracción coloidal de todas las muestras, como era de esperar atendiendo a la mineralogía de las muestras de suelo (Tabla III.5.2.a y III.5.2.b). Destaca además la presencia de schwertmannita y de plumbo-Jarosita en los ajustes (ambos hidroxisulfatos de Fe(III) más o menos cristalinos) acompañando a esmectita e illita. Sin embargo, tan sólo se observa contribución de ferrihidrita en la CF de la muestra B (66%), probablemente debido a la mayor importancia de la esmectita y la illita en las muestras más alejadas del foco de contaminación.

5.2.3. Modelización geoquímica

5.2.3.1. Fases estables en el residuo minero

Con la modelización geoquímica aplicada se pretende estimar la especiación de los metal(oid)es en fase disuelta y en las especies precipitadas. Como estos programas implican trabajar con concentraciones acuosas, se modelizará la lixiviación de las muestras en fase sólida a partir de las concentraciones totales de la misma, bajo las mismas condiciones estudiadas (relación suelo/agua = 1:10). Asimismo, se modelizarán las concentraciones de las fracciones coloidales dispersables (DCF) determinadas tras digestión de la DCF asistida por microondas. En los programas de modelización se introducen las concentraciones molares totales de los distintos elementos en sus correspondientes formas catiónicas y aniónicas más simples, calculando las especies químicas que se encontrarían precipitadas y en disolución, atendiendo a los productos de solubilidad de las mismas. Con esto se pretende comparar la diferente especiación teórica que predicen los modelos en fase sólida y en fase coloidal para las muestras estudiadas.

La modelización de las fases minerales y coloidales presentes en el residuo minero, llevada a cabo a través del programa Visual MINTEQ, se presenta en la Tabla III.5.12. Las fases precipitadas están favorecidas en el residuo minero (WP) para todos los metal(oid)es excepto para el Zn. La scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son las fases termodinámicamente favorecidas según el modelo empleado, seguidos por la schultenita (PbHAsO_4) y el diasporo ($\alpha\text{-AlO(OH)}$). El modelo sugiere además la presencia de AlSO_4^+ , H_2AsO_4^- y ZnSO_4 en disolución. A través del programa de modelización PHREEQC se llevaron a cabo los mismos

cálculos introduciendo las concentraciones indicadas en la Tabla III.5.12. Con PHREEQC se obtuvieron resultados similares, apareciendo como especies termodinámicamente saturadas (y por lo tanto con tendencia a precipitar) las ya descritas por Visual MINTEQ. Las modelizaciones sobre la fase coloidal del WP, llevadas a cabo con el Visual MINTEQ y con el PHREEQC, revelaron la mayor estabilidad de los metales y metaloides en disolución, exceptuando el Fe, cuya precipitación en forma de hematita u otro oxohidróxido de hierro coloidal se encuentra netamente favorecida.

Debido a las elevadas concentraciones de As en la muestra de suelo del residuo minero, se predicen todo tipo de arseniatos sólidos precipitados, siendo el mayoritario la scorodita. En cambio, en la muestra WP coloidal no se estima la formación de scorodita debido a que los niveles de As son bastante menores (Tabla III.5.12). En esta muestra coloidal, el cociente entre las concentraciones de As y Fe es lo suficientemente alto como para predecir que los grupos reactivos de la superficie de los óxidos de Fe(III) se encuentren saturados con respecto al contenido total de As(V). Por lo tanto, es probable que el As(V) excedente se encuentre adsorbido sobre los óxidos de Fe calculados por el modelo, provocando que la concentración de As(V) disuelto pueda ser inferior a la modelizada. El porcentaje de As disuelto respecto al coloidal en el WP es del 13% (DF, Tabla III.5.9.b), mientras que según Visual MINTEQ y PHREEQC todo el As debería estar disuelto. La modelización del escombros coloidal indica la prevalencia de los oxohidróxidos de Fe como única fase precipitada, la cual adsorbería el AsO_4^{3-} libre presente en el medio, provocando que la mayoría del As (87%) se transporte asociado o adsorbido a los oxohidróxidos de Fe coloides de tamaño ≤ 1000 nm.

Adicionalmente, se llevó a cabo el análisis de As, Fe y Pb en la muestra WP coloidal mediante el programa MINEQL+. En la Figura III.5.11 se puede observar como al pH de la muestra (3.45), la mayor parte del As se debe encontrar en forma de scorodita y/o schultenita.

Tabla III.5.12. Especiación geoquímica del residuo minero realizada con el programa Visual MINTEQ [203]

Residuo minero (WP), pH =3.45, Fuerza iónica = 0.0056 M								
Al ³⁺ ^a	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
<i>(mol L⁻¹)</i>								
0.039	1.25	0.0058	0.0056	0.29	0.016	0.001	0.0017	0.0002
<i>Esp. disueltas ^b</i>		<i>Esp. precipitadas</i>		<i>Distribución de masas</i>				
Especie	Conc. <i>(M)</i>	Especie	Conc. ^c <i>(M)</i>	Especie	Disuelto <i>(%)</i>	Precipitado <i>(%)</i>		
Al ³⁺	7.2x10 ⁻⁴	FeAsO ₄ · 2H ₂ O	2.7x10 ⁻¹	Al ³⁺	4.6	95.4		
AlHPO ₄ ⁺	1.3x10 ⁻⁴	α-Fe ₂ O ₃	4.8x10 ⁻¹	Fe ³⁺	0	100		
AlSO ₄ ⁺	8.8x10 ⁻⁴	PbCu(As-O ₄)OH	5.3x10 ⁻³	Cu ²⁺	9.0	91.0		
Cu ²⁺	5.0x10 ⁻⁴	PbHAsO ₄	1.0x10 ⁻²	Zn ²⁺	100	0		
H ₂ AsO ₄ ⁻	1.4x10 ⁻³	α-AlO(OH)	3.7x10 ⁻²	AsO ₄ ³⁻	0.5	99.5		
SO ₄ ²⁻	4.6x10 ⁻⁴	Ca ₅ H ₂ (As-O ₄) ₄ ·9H ₂ O	1.9x10 ⁻⁵	Pb ²⁺	0.1	99.9		
Zn ²⁺	5.3x10 ⁻³			Ca ²⁺	6.7	93.3		
ZnSO ₄	2.8x10 ⁻⁴			SO ₄ ²⁻	100	0		
				PO ₄ ³⁻	100	0		
Residuo minero (WP) coloidal, pH =3.45, Fuerza iónica = 0.0056 M								
Al ³⁺ ^a	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
<i>(mmol L⁻¹) ^d</i>								
0.027	0.020	0.0035	0.0060	0.0030	0.0002	1.85	31.8	0.00003
<i>Esp. disueltas ^b</i>		<i>Esp. precipitadas</i>		<i>Distribución de masas</i>				
Especie	Conc. <i>(M)</i>	Especie	Conc. ^c <i>(M)</i>	Especie	Disuelto <i>(%)</i>	Precipitado <i>(%)</i>		
Al(SO ₄) ₂ ⁻	1.6x10 ⁻⁵	α-Fe ₂ O ₃	1.0x10 ⁻⁵	Al ³⁺	100	0		
AlSO ₄ ⁺	1.4x10 ⁻⁵			Fe ³⁺	0.02	99.98		
Ca ²⁺	3.9x10 ⁻⁴			Cu ²⁺	100	0		
CaSO ₄	1.4x10 ⁻³			Zn ²⁺	100	0		
H ₂ CO ₃	1.3x10 ⁻⁵			AsO ₄ ³⁻	100	0		
HSO ₄ ⁻	8.1x10 ⁻⁴			Pb ²⁺	100	0		
SO ₄ ²⁻	3.0x10 ⁻²			Ca ²⁺	100	0		
				SO ₄ ²⁻	100	0		
				PO ₄ ³⁻	100	0		

^a Concentraciones molares de las especies estudiadas introducidas en el programa de modelización

^b Especies disueltas más representativas (con una concentración mayor a 10⁻⁴ M en las muestras de suelo y mayor a 10⁻⁵ M en las muestras coloidales)

^c Concentración de sólido precipitado predicha por el sistema

^d La concentración molar de las fases coloidales de todos los elementos se muestra en milimoles por litro, debido a la menor concentración de elementos en las muestras coloidales

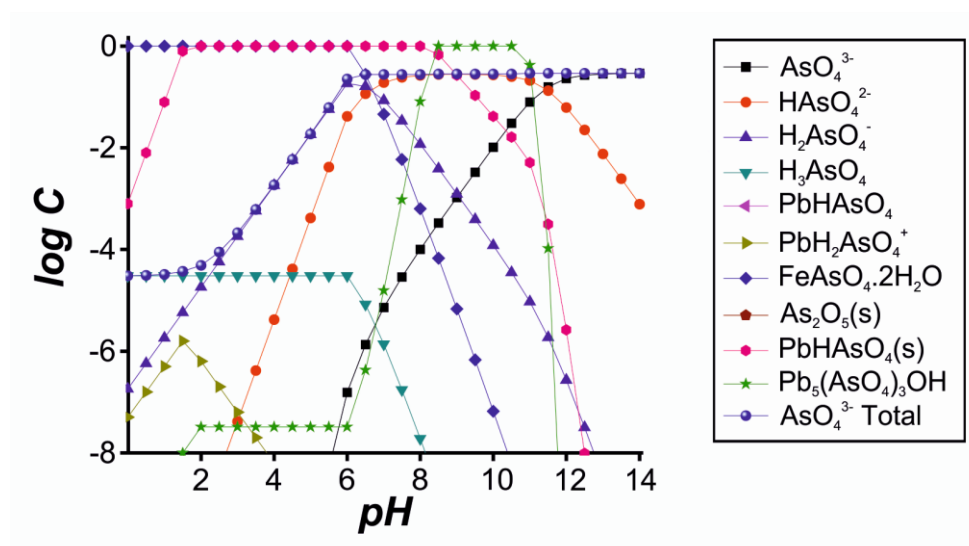


Figura III.5.11. Diagrama de fases de As, Fe y Pb en el equilibrio en función del pH, para la muestra WP coloidal, calculado por MINEQL+ [204].

5.2.3.2. Fases estables en el cauce del arroyo

Adicionalmente al residuo minero, se llevó a cabo la modelización de tres muestras seleccionadas del cauce del arroyo: las muestras B, D y F. La modelización geoquímica llevada a cabo por Visual MINTEQ y PHREEQC indica la similitud de fases precipitadas en B y en D, cosa que cambia para la muestra F, que presenta casi todo el As precipitado. Como especies precipitadas destacan hematita y diaspore, además de guerinita ($\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$. Además, en las muestras B y D también está favorecida la precipitación de baidonita ($\text{PbCu}_3(\text{AsO}_4)_2\text{OH}_2$) y de $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, mientras que en la muestra F se favorece la presencia de hidroximetita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$) (Tabla III.5.13).

Comparando los resultados antedichos para las fracciones coloidales dispersables de estas muestras, se observa que la muestra D coloidal presenta los mayores niveles de As precipitado (43.8%), siendo este valor menor en las muestras B y F coloidal (cercano al 30%).

Tabla III.5.13. Especiación geoquímica de las muestras B, D y F del arroyo realizada con el programa Visual MINTEQ [203]

Muestra B, pH =6.65, Fuerza iónica = 0.0013 M								
Al ^{3+ a}	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	AsO ₄ ³⁻ (mol L ⁻¹)	Pb ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
0.15	0.61	0.029	0.023	0.044	0.0022	0.0004	0.0002	0.0003
Esp. disueltas ^b		Esp. precipitadas		Distribución de masas				
Especie	Conc. (M)	Especie	Conc. ^c (M)	Especie	Disuelto (%)	Precipitado (%)		
H ₂ AsO ₄ ⁻	5.7x10 ⁻³	α-AlO(OH)	1.5x10 ⁻¹	Al ³⁺	0	100		
H ₂ PO ₄ ⁻	2.2x10 ⁻⁴	α-Fe ₂ O ₃ ^d	3.1x10 ⁻¹	Fe ³⁺	0	100		
HAsO ₄ ²⁻	2.9x10 ⁻³	Ca ₅ H ₂ (As-O ₄) ₄ ·9H ₂ O	8.0x10 ⁻⁵	Cu ²⁺	0	100		
SO ₄ ²⁻	2.0x10 ⁻⁴	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	7.8x10 ⁻³	Zn ²⁺	0.2	99.8		
		PbCu ₃ (As-O ₄) ₂ OH ₂	2.2x10 ⁻³	AsO ₄ ³⁻	19.4	80.6		
		Cu ₃ (AsO ₄) ₂	7.7x10 ⁻³	Pb ²⁺	0	100		
				Ca ²⁺	0	100		
				SO ₄ ²⁻	100	0		
				PO ₄ ³⁻	100	0		
Muestra B coloidal, pH =6.65, Fuerza iónica = 0.0013 M								
Al ^{3+ a}	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	AsO ₄ ³⁻ (mmol L ⁻¹) ^e	Pb ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
3.15	1.46	0.061	0.056	0.13	0.0077	0.0021	0.0008	0.0008
Esp. disueltas ^b		Esp. precipitadas		Distribución de masas				
Especie	Conc. (M)	Especie	Conc. ^c (M)	Espec.	Disuelto (%)	Precipitado (%)		
H ₂ AsO ₄ ⁻	6.0x10 ⁻⁵	α-AlO(OH)	3.2x10 ⁻³	Al ³⁺	0	100		
H ₂ CO ₃	1.3x10 ⁻⁵	α-Fe ₂ O ₃	7.3x10 ⁻⁴	Fe ³⁺	0	100		
HAsO ₄ ²⁻	3.1x10 ⁻⁵	Ca ₅ H ₂ (As-O ₄) ₄ ·9H ₂ O	4.0x10 ⁻⁷	Cu ²⁺	13.5	86.5		
HCO ₃ ⁻	2.7x10 ⁻⁵	PbCu ₃ (As-O ₄) ₂ OH ₂	7.7x10 ⁻⁶	Zn ²⁺	100	0		
Zn ²⁺	6.0x10 ⁻⁵	Cu ₃ (As-O ₄) ₂	9.9x10 ⁻⁶	AsO ₄ ³⁻	71.3	28.7		
				Pb ²⁺	0	100		
				Ca ²⁺	0	100		
				SO ₄ ²⁻	100	0		
				PO ₄ ³⁻	100	0		

(.....)

(... continuación ...)

Muestra D, pH =6.69, Fuerza iónica = 0.0007 M								
Al ³⁺ ^a	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
(mol L ⁻¹)								
0.11	0.41	0.022	0.018	0.031	0.0017	0.0002	0.0002	0.0002
Esp. disueltas ^b		Esp. precipitadas		Distribución de masas				
Especie	Conc. (M)	Especie	Conc. ^c (M)	Especie	Disuelto (%)	Precipitado (%)		
H ₂ AsO ₄ ⁻	2.5x10 ⁻³	α-AlO(OH)	1.9x10 ⁻¹	Al ³⁺	0	100		
H ₂ PO ₄ ⁻	1.5x10 ⁻⁴	α-Fe ₂ O ₃	2.0x10 ⁻¹	Fe ³⁺	0	100		
HAsO ₄ ²⁻	1.4x10 ⁻³	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O	4.0x10 ⁻⁵	Cu ²⁺	0.1	99.9		
SO ₄ ²⁻	2.0x10 ⁻⁴	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	6.0x10 ⁻³	Zn ²⁺	0.4	99.6		
		PbCu ₃ (AsO ₄) ₂ OH ₂	1.7x10 ⁻³	AsO ₄ ³⁻	12.6	87.4		
		Cu ₃ (AsO ₄) ₂	5.6x10 ⁻³	Pb ²⁺	0	100		
				Ca ²⁺	0	100		
				SO ₄ ²⁻	100	0		
				PO ₄ ³⁻	100	0		
Muestra D coloidal, pH =6.69, Fuerza iónica = 0.0007 M								
Al ³⁺ ^a	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
(mmol L ⁻¹) ^e								
2.53	0.98	0.075	0.063	0.10	0.0070	0.0011	0.001	0.0006
Esp. disueltas ^b		Esp. precipitadas		Distribución de masas				
Especie	Conc. (M)	Especie	Conc. ^c (M)	Espec.	Disuelto (%)	Precipitado (%)		
H ₂ AsO ₄ ⁻	3.7x10 ⁻⁵	α-AlO(OH)	2.5x10 ⁻³	Al ³⁺	0	100		
H ₂ CO ₃	1.3x10 ⁻⁵	α-Fe ₂ O ₃	4.9x10 ⁻⁴	Fe ³⁺	0	100		
HAsO ₄ ²⁻	2.0x10 ⁻⁵	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O	2.0x10 ⁻⁷	Cu ²⁺	13.2	86.8		
HCO ₃ ⁻	2.9x10 ⁻⁵	PbCu ₃ (AsO ₄) ₂ OH ₂	7.0x10 ⁻⁶	Zn ²⁺	100	0		
Zn ²⁺	6.0x10 ⁻⁵	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	1.5x10 ⁻⁵	AsO ₄ ³⁻	56.2	43.8		
				Pb ²⁺	0	100		
				Ca ²⁺	0	100		
				SO ₄ ²⁻	100	0		
				PO ₄ ³⁻	100	0		

(.....)

(... continuación ...)

Muestra F, pH =6.54, Fuerza iónica = 0.0009 M								
Al ³⁺ ^a	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
(mol L ⁻¹)								
0.091	0.38	0.006 ^e	0.020	0.011	0.0008	0.0004	0.0001	0.0002
Esp. disueltas ^b		Esp. precipitadas		Distribución de masas				
Especie	Conc. (M)	Especie	Conc. ^c (M)	Especie	Disuelto (%)	Precipitado (%)		
Zn ²⁺	5.0x10 ⁻³	α-AlO(OH)	9.1x10 ⁻²	Al ³⁺	0	100		
ZnHPO ₄	1.2x10 ⁻⁴	α-Fe ₂ O ₃	1.9x10 ⁻¹	Fe ³⁺	0	100		
		Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O	8.0x10 ⁻⁵	Cu ²⁺	- ^f	- ^f		
		Pb ₅ (AsO ₄) ₃ OH	1.6x10 ⁻⁴	Zn ²⁺	25.4	74.6		
		Zn ₃ (AsO ₄) ₂	5.1x10 ⁻³	AsO ₄ ³⁻	0.1	99.9		
				Pb ²⁺	0.01	99.99		
				Ca ²⁺	0	100		
				SO ₄ ²⁻	100	0		
				PO ₄ ³⁻	100	0		
Muestra F coloidal, pH =6.54, Fuerza iónica = 0.0009 M								
Al ³⁺ ^a	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
(mmol L ⁻¹) ^e								
2.82	0.84	0.014	0.067	0.031	0.0029	0.0042	0.001	0.0001
Esp. disueltas ^b		Esp. precipitadas		Distribución de masas				
Especie	Conc. (M)	Especie	Conc. ^c (M)	Espec.	Disuelto (%)	Precipitado (%)		
H ₂ AsO ₄ ⁻	1.6x10 ⁻⁵	α-AlO(OH)	2.8x10 ⁻³	Al ³⁺	0	100		
H ₂ CO ₃	1.3x10 ⁻⁵	α-Fe ₂ O ₃	4.2x10 ⁻⁴	Fe ³⁺	0	100		
HCO ₃ ⁻	2.1x10 ⁻⁵	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O	8.0x10 ⁻⁷	Cu ²⁺	37.86	62.14		
Zn ²⁺	7.0x10 ⁻⁵	PbCu ₃ (AsO ₄) ₂ OH ₂	2.9x10 ⁻⁶	Zn ²⁺	100	0		
				AsO ₄ ³⁻	70.97	29.03		
				Pb ²⁺	0	100		
				Ca ²⁺	0	100		
				SO ₄ ²⁻	100	0		
				PO ₄ ³⁻	100	0		

^a Concentraciones molares de las especies estudiadas introducidas en el programa de modelización

^b Especies disueltas más representativas (con una concentración mayor a 10⁻⁴ M en las muestras de suelo y mayor a 10⁻⁵ M en las muestras coloidales)

^c Concentración de sólido precipitado predicha por el sistema

^d Hematita

^e La concentración molar de las fases coloidales de todos los elementos se muestra en milimoles por litro, debido a la menor concentración de elementos en las muestras coloidales

^f No se introdujo concentración alguna de Cu, debido a que el programa visual MINTEQ generaba error al intentar modelar el sistema incluyendo este elemento

5.3. DISCUSIÓN

5.3.1. Dispersión de As en los suelos adyacentes al cauce

Las concentraciones medidas en las muestras de suelo ponen en evidencia una importante contaminación de la zona no solo por As, sino también por otros elementos tóxicos como el Cu y el Pb como resultado de la acumulación de los residuos de arsenopirita (Tabla III.5.3).

Según los resultados de la espectroscopía Mössbauer todas los suelos de partida muestran una combinación de Fe(III) y Fe(II) estructurales. El ajuste del doblete de Fe(III) puede permitir su asignación a distintos oxohidróxidos de Fe(III) tales como la ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) (Tablas III.5.6 y III.5.7) [207], así como Fe(III) en filosilicatos como puede ser la illita $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]]$ [209]. En algunas muestras se aprecia una componente magnética a temperatura ambiente correspondiente a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La espectroscopía EXAFS, por otra parte, indica la diferente especiación de As y de Fe en las muestras estudiadas (Tabla III.5.8). El residuo minero muestra una importante contribución de óxidos mixtos de Fe(II)/Fe(III), claro indicativo de la lenta oxidación de los residuos pirríticos (FeS_2) que provoca la coprecipitación de las dos especies de Fe en una fase mineral única. En la muestra B, representativa de la zona de esorrentía cercana al residuo, se observa la importancia de la ferrihidrita como fase adsorbente del As liberado por oxidación de arsenopirita. En cambio, en las muestras D y F se observa una mayor contribución de la goethita como fase mineral asociada al As libre con respecto a la ferrihidrita. La mayor estabilidad termodinámica de la goethita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) con respecto a la ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) provoca la transición de una fase a otra, por más que cinéticamente se favorezca inicialmente la formación de ferrihidrita [184], tal y como se apunta además en las modelaciones geoquímicas realizadas. La presencia de schwertmannita en las muestras de suelo del cauce del arroyo, detectada por los EXAFS de Fe, confirma la transición que sufren los residuos pirríticos hacia hidroxisulfatos oxidados como son la propia schwertmannita y la jarosita [210, 211]. Este compuesto, además, no puede detectarse por XRD debido a que se trata de un hidróxido bastante amorfo [52].

Estos resultados subrayan la importancia de la ferrihidrita como portador inicial de As una vez se disuelven los residuos de arsenopirita, debido a la gran

capacidad de adsorción de As(V) sobre estos oxohidróxidos de Fe(III) [28]. Se observa un importante descenso en la concentración de As conforme aumenta la distancia al foco de contaminación, sobre todo en las dos muestras más alejadas F y G (Tabla III.5.3). Estas pérdidas de As pueden deberse a disolución de los portadores de As, liberándose el As [62], provocando que el As permanezca sólo asociado a las fases más estables, como pueden ser oxohidróxidos de Fe(III) cristalinos o hidroxisulfatos. Las extracciones químicas secuenciales (SEP) realizadas apoyan esta teoría, ya que indican la preponderancia de As adsorbido sobre oxohidróxidos de Fe amorfos o débilmente cristalinos en las muestras iniciales (Tabla III.5.5.a), mientras que en las últimas muestras del cauce se observan oxohidróxidos más cristalinos, tal y como indican los resultados de las modelaciones geoquímicas. La disminución de la relación molar As/Fe en las muestras de suelo a lo largo del cauce del arroyo (Tabla III.5.3), también mostrada en los análisis por ESEM (Figuras III.5.3 y III.5.4), confirma la importancia de las fases de Fe conforme aumenta la distancia al foco de contaminación.

5.3.2. Movilización de As en fases coloidales

La movilización de As coloidal desde el residuo se produce mediante una mezcla de tres componentes minerales: ferrihidrita, escorodita y goethita (Tabla III.5.11, As_EXAFS). La presencia de escorodita se explica por la tendencia de estos arseniatos secundarios a generarse como consecuencia de la oxidación natural en suelos con elevadas concentraciones de arsenopirita. Por otra parte, la formación de goethita coloidal se encuentra favorecida termodinámicamente debido la mayor cristalinidad de la misma en relación con la ferrihidrita, menos cristalina aunque más favorecida cinéticamente. En el espectro Mössbauer a 20 °K registrado sobre la fracción coloidal dispersable de la muestra B destaca la importante presencia de Fe(III) en ferrihidrita/lepidocrocita (40%), así como la de Fe(III) goethita (26%), apoyando la hipótesis inicialmente propuesta.

Por otra parte, los resultados de los EXAFS de As para las fracciones coloidales (CF) de las muestras del cauce del arroyo indican la movilización mayoritaria del As asociado a los coloides de ferrihidrita (Tabla III.5.11). Esta tendencia se ve refrendada en los EXAFS de la muestra B coloidal, debido a que se trata de una zona de transición cercana al residuo, en la cual la ferrihidrita todavía

no se ha transformado en algún oxohidróxido de Fe más estable. La importante formación de hidroxisulfatos como la schwertmannita y la jarosita (o plumbos-jarosita) detectada en las muestras coloidales posteriores confirma los resultados obtenidos por EXAFS (Tabla III.5.8), así como la tendencia de los residuos piríticos a formar este tipo de fases coloidales minerales [210, 211]. Las distribuciones por tamaño de las fracciones coloidales dispersables obtenidas por AF4-ICP-MS presentan variaciones considerables en los máximos coloidales de las distintas muestras (Tabla III.5.10).

La relación molar As/Fe en la fracción coloidal disminuye conforme nos distanciamos del escombro minero (Tabla III.5.9.a), lo que se confirma también con las determinaciones TEM-EDS (Figura III.5.8). Esta tendencia es similar a la ya descrita para las muestras de suelo, lo que pone de manifiesto la importante relación de As y Fe en esta fracción coloidal.

La cuantificación de As llevada a cabo en las fases minerales de las muestras coloidales del cauce del arroyo indica que prácticamente la totalidad del As se encuentra en la fracción coloidal (CF, Tabla III.5.9.b). En cambio la modelización geoquímica predice que tan sólo entre un 29-44% del As debería estar precipitado bajo estas condiciones. Por lo tanto, más del 56% del As presente en los lixiviados podría movilizarse adsorbido sobre óxidos de Fe o aluminosilicatos coloidales. Para el resto de elementos estudiados las modelizaciones sugieren que Al, Fe y Pb se deben encontrar totalmente precipitados, lo que está de acuerdo con las cuantificaciones realizadas. Asimismo, entre un 12-30% del Cu debería estar en la fracción disuelta según el modelo, aunque las cuantificaciones realizadas indican que la mayor parte del elemento se encuentra en forma de Cu coloidal y no en la fracción disuelta. Las modelizaciones geoquímicas resultan de gran utilidad para predecir las fases minerales termodinámicamente favorables atendiendo a sus constantes de precipitación, sin embargo, no debemos olvidar que el suelo es un sistema heterogéneo que engloba muchos más procesos aparte de la propia precipitación de especies. Además, especies como la guerinita ($\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) descritas en el modelo geoquímico, pueden no ser detectadas por otras técnicas instrumentales como son el XRD o el XAS [212], por lo que resulta imposible afirmar su presencia real en las muestras.

Para llevar a cabo un estudio exhaustivo del sistema se deben considerar, además, los procesos de adsorción y los posibles procesos redox que puedan generarse en condiciones naturales. Por lo tanto, las modelizaciones aquí descritas sirven como una guía indicativa de las fases que se predicen estables según el equilibrio químico alcanzado por el pH y la fuerza iónica del suelo, pero la cantidad de elementos adsorbidos sobre otras especies puede variar la distribución global de los mismos.

5.3.3. Especiación de As y Fe en condiciones anóxicas

En este trabajo se han llevado a cabo estudios de especiación en condiciones anóxicas. Los resultados XAS obtenidos de muestras de suelo preservadas en atmósfera de nitrógeno (Tabla III.5.8) y de sus fracciones coloidales (Tabla III.5.11), no indican la presencia de fases de As(III) o de Fe(II). Tan sólo el EXAFS de Fe del residuo minero (Tabla III.5.8), medido en condiciones óxicas, muestra la presencia de un óxido mixto de Fe(II)/Fe(III).

Los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer parecen estar en desacuerdo con los resultados XAS anteriores, ya que mediante espectroscopía Mössbauer se ha puesto de manifiesto la importancia del Fe(II) estructural en todas las muestras del suelo e incluso en las muestras coloidales (Tabla III.5.7, Figura III.5.9). Sin embargo, al encontrarse este Fe(II) en bajas concentraciones es complicado distinguir en los espectros EXAFS una distancia Fe-O característica de Fe(II) octaédrico, cuando la que predomina es la distancia Fe(III)-O. No obstante, la identificación del Fe(II) en el Mössbauer es absolutamente inequívoca y es una prueba fundamental de la existencia de ilita en las muestras [213].

Además, las pequeñas diferencias observadas en los análisis Mössbauer complementarios llevados a cabo sobre varias muestras de suelo y muestras coloidales indican que no existe una influencia real de la profundidad en el estado redox del As y del Fe, por lo menos a las profundidades (hasta 15 cm) estudiadas en este trabajo.

5.3.4. Comparación de la especiación de As en suelos y coloides

Una de las singularidades de este trabajo es el estudio directo de las fases portadoras de As y otros elementos traza tanto en los suelos adyacentes a la zona contaminada como en las correspondientes fracciones coloidales fácilmente movilizables.

A la vista de los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer (Tabla III.5.7) es evidente que la concentración de Fe(II) en las muestras B coloidal, B coloidal anóxica y F coloidal es sensiblemente inferior a las muestras sólidas correspondientes. Esto pone de manifiesto que la fracción coloidal dispersable se compone principalmente de oxohidróxidos de Fe(III), más accesibles y menos retenidos estructuralmente. La espectroscopía XAS indica que la especiación del As de los suelos resulta prácticamente idéntica a la de la fracción coloidal para las muestras WP, B y F, las cuales muestran como fase mayoritaria la ferrihidrita (además de la scorodita en el caso del residuo). Sin embargo, las muestras D y G coloidales muestran una mayor movilización de As adsorbido sobre ferrihidrita con una menor contribución de la goethita. Estos resultados entran dentro de lo esperado (y demostrado por la modelización geoquímica) apoyando la adsorción inicial de As por la ferrihidrita nanoparticulada, que posteriormente cristaliza en una forma más estable termodinámicamente como es la goethita. Los EXAFS de Fe, por su parte, indican la presencia de scorodita y de un óxido mixto de Fe(II)/Fe(III) en el escombros y una mezcla de ilita y de hidroxisulfatos (schwertmannita) en las muestras de suelo recogidas a lo largo del cauce del arroyo. Las fases coloidales de Fe siguen mostrando esta mezcla de esmectita e ilita e hidroxisulfatos (schwertmannita), junto con contribuciones importantes de ferrihidrita (en la muestra B) y plumbo-jarosita (en WP, D y F). La variación más significativa entre muestra sólida y fase coloidal es la que se presenta en el escombros (WP). Destaca que no se determine scorodita en los análisis EXAFS de Fe llevados a cabo sobre la fracción coloidal del WP siendo la fase mayoritaria en los EXAFS de Fe del residuo sólido (Tabla III.5.8). Sin embargo, la presencia mayoritaria de esmectita en la zona (sobre todo en su fracción arcilla, Tabla III.5.2.b) puede ser un sistema de encubrimiento efectivo de scorodita coloidal en el caso de los análisis EXAFS de Fe, cosa que no ocurre con los análisis EXAFS de As, que sí indican la movilización de scorodita coloidal (Tabla III.5.8, As_EXAFS).

A partir de las concentraciones de las DCF (Tabla III.5.9.b) y teniendo en cuenta que esas concentraciones fueron obtenidas al lixiviar 4 gramos de muestra en 40 mL de agua ultrapura, se pueden comparar las concentraciones coloidales en mg As kg⁻¹ coloide con las concentraciones de las muestras de suelo (Tabla III.5.3). En el caso del escombros (WP y WP-2) tan sólo un 0.01% del As se moviliza con la materia coloidal, mientras que en las muestras A-B-D-E-F entre un 2.6 – 3.2% del As se encuentra asociado al coloide. Porcentajes similares de Fe, Cu, Zn y Pb son movilizados por la materia coloidal en estas mismas zonas. Por otra parte, entre un 20-33% del aluminio (Al) se moviliza en los coloides de las muestras del arroyo, lo cual indica la importancia de los aluminosilicatos y los cuarzos en la fracción coloidal de tamaño ≤ 1000 nm. Al comparar estos resultados con los de Guadalix de la Sierra (capítulo 2), se obtiene un porcentaje similar de As asociado a la fracción coloidal desde el residuo minero (0.04%). Sin embargo, en las muestras de Guadalix se observa una mayor movilización de As coloidal, con unos niveles del 9% en el SS, 10% en el SP y hasta un 35% en el RB. No obstante, hay que tener en cuenta que las zonas estudiadas en Guadalix de la Sierra están mucho más cercanas al residuo minero que en Bustarviejo, donde además el cauce permanente del arroyo provoca que el As se movilice de manera más continuada, quedando menos disponible para los ensayos de lixiviación llevados a cabo en estos estudios.

Los análisis complementarios realizados sobre las aguas de escorrentía natural de la zona (Tabla III.5.4) muestran niveles importantes de As, Mn, Tl y Pb a lo largo del cauce semi-permanente del arroyo, poniendo de manifiesto el evidente riesgo ambiental asociado a la presencia de residuos mineros ricos en arsenopirita en suelos expuestos a precipitaciones y escorrentías superficiales.

5.4. CONCLUSIONES

La caracterización complementaria de los sedimentos sólidos y de las fracciones coloidales dispersables asociadas a los mismos permiten extraer las siguientes ideas clave: i) existe una movilización evidente de As coloidal desde el residuo minero que afecta a los suelos colindantes al cauce natural del arroyo cercano hasta una distancia de casi 1 km del foco de contaminación. Sin embargo, la importancia de este As coloidal respecto al As total en el sedimento es tan sólo de un 2.6-3.2%; ii) los oxohidróxidos de Fe coloidales juegan un papel importante en la

movilización del As. En las zonas cercanas al residuo minero se tienden a formar oxohidróxidos menos cristalinos y de tamaño nanométrico, mientras que al avanzar en el cauce del arroyo, estos portadores de As son más cristalinos; y iii) la naturaleza de las fases coloidales dispersables depende del sedimento del que proceden pero una vez liberadas sufren transformaciones minerales. Esta naturaleza influye en el proceso global de transporte del As, ya que los vectores cristalinos más estables muestran un mayor potencial de difusión del contaminante y son capaces de desplazarse hasta zonas más alejadas del residuo.

Actualmente existen pocos trabajos científicos que focalicen su atención en la contaminación mediada por coloides, y hasta donde nuestro conocimiento abarca, no hay ninguna publicación en la cual se estudie de manera complementaria la dispersión de la contaminación por parte de los sedimentos sólidos y de las fracciones coloidales de los mismos. Este capítulo trata de ahondar en este conocimiento, ofreciendo una base teórica importante sobre la movilización del arsénico y otros elementos tóxicos asociados a los coloides del suelo. Profundizar en este campo es pues, clave a la hora de evitar la movilización de contaminantes en suelos afectados por residuos mineros, proponiendo estrategias eficientes de remediación de los mismos.

En esta Tesis Doctoral se han estudiado dos entornos contaminados diferentes (Guadalix y Bustarviejo) afectados por dos residuos mineros de diferente naturaleza (escorodita y arsenopirita). Las conclusiones individuales extraídas en ambos estudios pueden extrapolarse a otras zonas contaminadas de la península ibérica. El impacto de la contaminación puede variar dependiendo de la naturaleza de los residuos y de las condiciones meteorológicas, pero esta Tesis Doctoral demuestra que las fases coloidales portadoras del As presentan una naturaleza común que les permite actuar como vectores de transporte del As.

6. APLICACIÓN DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON DETECCIÓN CATODOLUMINISCENTE PARA LA IDENTIFICACIÓN DE TALIO EN SUELOS

El talio (Tl) está presente en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias en concentraciones medias inferiores a 1 mg kg^{-1} [43]. Puede estar presente en mayor concentración asociado a sulfuros y sales de sulfato naturales formadas en yacimientos hidrotermales, sobre todo del tipo BPG (blenda-pirita-galena) y también sustituyendo al K^+ en minerales potásicos por ofrecer rangos de radios iónicos parecidos (K^+ [1.33-1.46 Å] - Tl^+ [1.36-1.58 Å]). El Tl es un metal tóxico incluido en la lista de los metales contaminantes prioritarios de la agencia de protección ambiental estadounidense (USEPA) [214]. Manifiesta una toxicidad aguda y crónica más acentuadas que otros elementos como el arsénico, el mercurio, el cadmio o el plomo para la mayor parte de los organismos vivos [215]. La intoxicación por Tl en el ser humano produce gastroenteritis, neuropatías y alopecia entre otras patologías y ha sido usado con propósitos criminales en diversas ocasiones, ya que es considerado uno de los elementos químicos más peligrosos [216].

En 1861, los científicos William Crookes (Londres) [217] y Claude-Auguste Lamy (París) [218] descubrieron de manera independiente el Tl empleando el novedoso sistema de detección de espectroscopía de llama, mediante el cual este elemento genera una prominente línea espectral verde. El Tl fue nombrado por Crookes como “Green thallos” debido a la línea verde del espectro que generaba alguna impureza del ácido sulfúrico, cayendo en la cuenta de que había descubierto un nuevo elemento químico [219]. Las investigaciones llevadas a cabo con las distintas fuentes luminiscentes han demostrado que esta emisión cercana a 560 nm está relacionada con el Tl presente en las muestras y es además independiente de la matriz que acompañe al Tl. Una parte importante de este estudio se ha centrado en la presencia de Tl en fases silíceas naturales y sintéticas, debido a la gran abundancia de este elemento en la corteza terrestre. En el espectro catodoluminiscente, el pico adicional a 285 nm es también indicativo de la presencia de Tl asociado a silicatos, debido al efecto del par-inerte, lo cual se ve reflejado incluso en las muestras de suelo estudiadas. El talio desarrolla una valencia dos unidades menor de la habitual en redes silíceas provocando

distorsiones estructurales causadas por el efecto del par inerte del Tl y su emisión UV asociada [220]. Los iones Tl no se incluyen en la red del cuarzo debido a que este mineral presenta una estructura en forma de espiral derivada de los grupos SiO_4 tetraédricos, que generan cavidades demasiado pequeñas para incorporar iones de mayor tamaño que el Li^+ [221], aunque la rápida precipitación de geles de SiO_2 provoca que puedan introducirse en su interior clústeres moleculares de Tl como los que finalmente se encuentran en las redes de cuarzo estudiadas.

Los escenarios naturales y artificiales que involucran al Tl, como por ejemplo las minas de cuarzo hidrotermal con depósitos metálicos y los minerales primarios y secundarios asociados, también han sido estudiados por varios autores [222-224]. En sistemas hidrotermales, el Tl se presenta frecuentemente asociado a las fases sulfurosas tales como la piritita, cuya erosión medioambiental libera Tl al ambiente [45]. La determinación del contenido en Tl u otros elementos mediante técnicas tales como el ICP-MS o el ICP-OES, ha sido aplicada de manera rutinaria en rocas y sedimentos [225, 226], pero presentan la desventaja de no aportar información con resolución espacial. Atendiendo a la bibliografía científica, el Tl ha sido mucho menos estudiado que otros elementos tóxicos en suelos y sedimentos, incluso cuando presenta una toxicidad elevada [227]. La presencia natural de Tl en suelos y aguas con concentraciones superiores a los niveles de fondo ha sido considerada como un riesgo medioambiental [228].

El uso combinado de la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y la catodoluminiscencia (CL) acoplada con la microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) permite la detección elemental de Tl en rocas procedentes de suelos contaminados. El empleo del ESEM-EDS-CL tiene la ventaja de ser una técnica que permite llevar a cabo análisis químicos focalizados y localizar zonas enriquecidas con Tl en suelos llevando a cabo determinaciones monocromáticas a 560 nm. En este capítulo se pretende evaluar la microscopía ambiental ESEM-EDS-CL para la determinación de Tl, así como su aplicación para la caracterización de suelos procedentes de escenarios impactados por Tl natural y/o antropogénico.

6.1. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1.1. Compuestos y minerales de referencia

Además de las muestras naturales de suelo, fue necesario contar con varios estándares y compuestos de referencia de Tl para llevar a cabo los estudios iniciales. Para tal fin se emplearon: i) un estándar internacional de talio metálico (número de registro: 10197) proporcionado por la compañía “Micro-Analysis Consultants Limited” (Cambridgeshire PE27 3LF UK), ii) una muestra sintética de óxido de silicio con talio en su estructura, obtenida por un proceso de síntesis sol-gel empleando tetraetil-ortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) como precursor de la red sólida del compuesto. Estos compuestos fueron preparados por hidrólisis y policondensación de etanol diluido en TEOS en presencia de ácido nítrico que actúa como catalizador. El TEOS fue adicionado gota a gota sobre la emulsión etanol-agua con el objetivo de atrapar moléculas de Tl en el interior de la red cristalina de SiO_2 . Como dopantes de talio se emplearon los compuestos TlNO_3 y Tl_2O_3 ; y iii) un patrón de talio natural consistente en una roca que se compone de una mezcla de minerales de talio tales como: bernardita, lorandita, parapierrrotita, picotpaulita, raguinita, rebulita, simonita y vrbaitita [229-231], procedente del antiguo distrito minero de Allchar en Macedonia, que nos permitirá evaluar las técnicas propuestas sobre muestras reales.

6.1.2. Microscopía electrónica de barrido con detección catodoluminiscente

Los fundamentos y la instrumentación de la microscopía de barrido ambiental con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (ESEM-EDS) y detección catodoluminiscente (CL) se presentan en el anexo A4.2.

6.1.3. Estudio de dos escenarios contaminados por talio

En este capítulo se estudiaron los dos escenarios previamente descritos a lo largo de la Tesis Doctoral: la mina “El Verdugal” en Guadalix de la Sierra y la mina “Mónica” en Bustarviejo. La naturaleza y las singularidades de dichos escenarios se describen en el anexo A1. En este caso se seleccionaron cuatro muestras de cada localización para su estudio. En Guadalix de la Sierra (sitio S1) se estudiaron las

muestras WP, RB, SP y F, mientras en Bustarviejo (sitio S2) se caracterizaron las muestras WP, B, D y F. Se recogieron los primeros 0-15 cm del suelo en todos los casos, y posteriormente se homogeneizaron y tamizaron por 2 mm antes del análisis de las mismas.

6.1.3.1. Geología, composición y propiedades de los suelos

Desde un punto de vista geológico, la mina “El verdugal” de Guadalix de la Sierra (S1) pertenece a una región de granito-pegmatita emplazada en cuerpos de sillimanita-migmatita-gneis. Estas pegmatitas son complejas y exhiben: (1) zonas externas con turmalina (2) barreras de cuarzo y feldespatos, (3) zonas intermedias con triplita-apatito y berilo, (4) columnas de cuarzo de coloración rosada. Estas estructuras pegmatíticas probablemente se formaron a unos 600-700 °C por cristalización fraccionada de menas de granito enriquecidas en elementos volátiles. En esta área, el proceso se llevó a cabo de manera progresiva produciendo venas hidrotermales de cuarzo mineralizado (W-Sn-As), deposiciones epitermales (Ag-Bi-Cu-Zn-F-Pb) y un fluido final metasomático que rellenó las rocas pegmatíticas con Fe, Mn, Ba y Tl proporcionando el color marrón característico de la zona correspondiente a óxidos y sulfatos hidratados de Fe procedentes de la oxidación ambiental de piritas ricas en Tl.

Por otra parte, la mina Mónica en Bustarviejo (S2) presenta venas de cuarzo mineralizadas con Ag y As que se emplazan en la matriz formada por gneis, mostrando las características típicas de paragénesis minerales de alta temperatura de biotita, sillimanita y granate junto con cuarzos, feldespatos potásicos y plagioclasas. Estas venas se caracterizan por la deposición de menas pertenecientes a cuatro etapas de mineralización diferentes: (I) As-Fe con arsenopirita, pirita, cuarzo y moscovita, (II) Zn-Cu-Sn con esfalerita, calcopirita, pirrotita y pirita, (III) galena argentífera, sulfosales Ag-Bi, bismuto nativo y cuarzo, y (IV) alteraciones supergénicas con marcasita, covellina, escorodita y goethita [201].

Las características físico-químicas de las muestras se midieron siguiendo el procedimiento experimental descrito en el anexo A5.1. Adicionalmente se midió la

mineralogía de las ocho muestras por difracción de rayos X (XRD) (anexo A4.1) y se cuantificaron los elementos traza de las muestras por ICP-MS (anexo A5.2).

6.1.3.2. Extracción química secuencial de talio

Las ocho muestras previamente indicadas se sometieron a un procedimiento de extracción química secuencial de tres etapas especialmente indicado para fraccionar las fases sólidas de Tl, anteriormente denominado BCR [232, 233]. El procedimiento completo se describe en el anexo A5.3.2. El suelo de referencia certificado SRM2711 (*National Institute of Standards and Technology, NIST, USA*) fue complementariamente procesado por esta extracción química secuencial con el objetivo de evaluar la calidad del método.

6.2. RESULTADOS

6.2.1. Catodoluminiscencia de cuarzo sintético dopado con talio

Se llevó a cabo la síntesis de dos compuestos diferentes de cuarzo, con distintos contenidos de talio. Para ello se emplearon las relaciones molares: (i) $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}:\text{Etanol}:\text{HNO}_3:\text{TlNO}_3 = 16:4:16:2:1$ y (ii) $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}:\text{Etanol}:\text{HNO}_3:\text{TlNO}_3 = 16:4:16:2:8$. Con el fuerte incremento de la concentración de Tl adicionada en el caso (ii) se pretende encontrar cristales de cuarzo que contengan una cierta cantidad de Tl en su interior. Los productos finales sintetizados son masas blancas con fracturas concoideas características de sólidos amorfos (Figura III.6.1.a). Este proceso genera diferentes proporciones de tridimita y micro-cristales de cuarzo incluidos en sílice amorfa, tal y como se detecta por difracción de rayos X (XRD) (Figura III.6.1.b). El espectro catodoluminiscente (CL) de sílice dopada y sin dopar presenta diferentes señales. La adición de iones Tl^+ en las cadenas de sílice sustituyen los iones Si^{4+} , incrementando la intensidad de los picos 280, 385, 420, 450, 500 y 560 nm en los espectros de CL (Figura III.6.1.c).

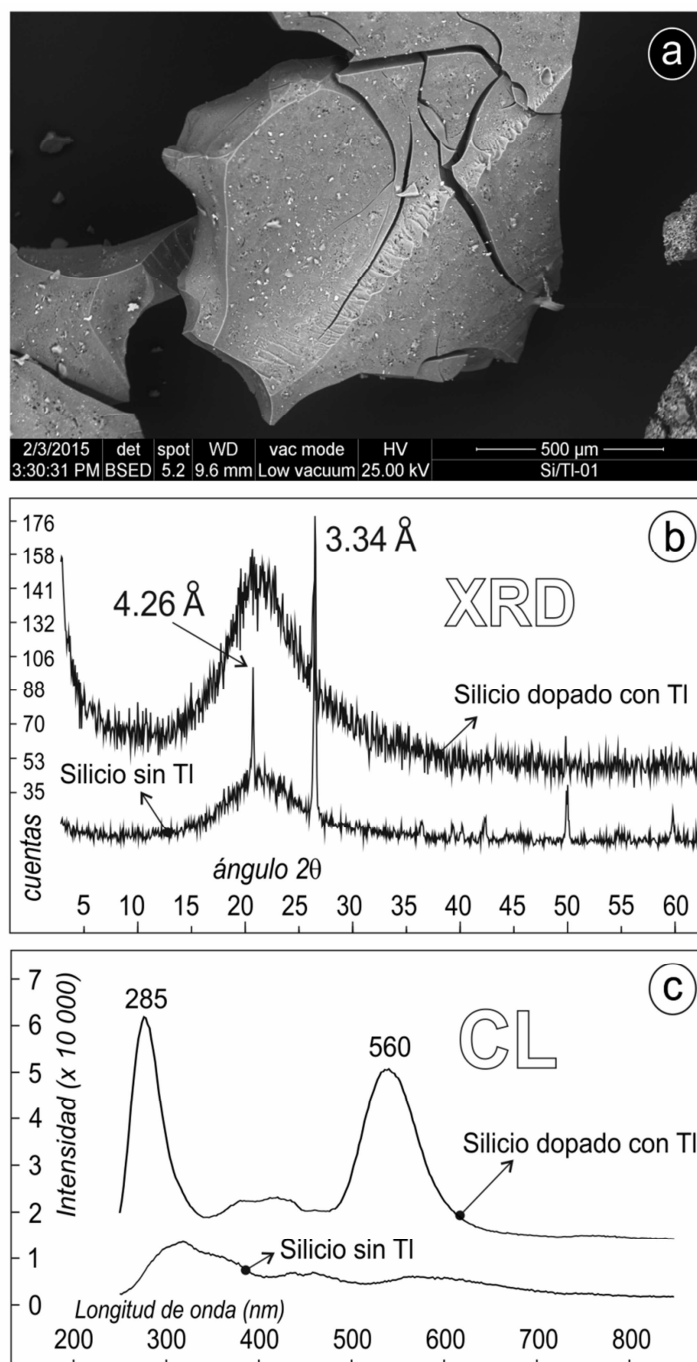


Figura III.6.1. (a) Imagen ESEM de las masas de sílice sintética con fracturas concoideas. (b) Resultados XRD de las muestras de sílice sintética dopadas con Ti y sin dopar. (c) Espectros CL de las muestras de sílice sintética con y sin Ti añadido, que muestran las bandas características a 285 nm y a 560 nm.

La Figura III.6.2.a muestra una imagen del ESEM del cuarzo sintético (ii) del apartado anterior, con el mayor contenido de Tl. En ella se pueden ver cristales de cuarzo bien definidos (con sus características cristalográficas intactas), alcanzando hasta un 2.3% de Tl su interior del cristal de SiO_2 . Estos cristales se encuentran embebidos en una matriz enriquecida con hasta un 57% de Tl. En la Figura III.6.2.b se presentan los espectros CL de ambas áreas, tanto de los cristales de SiO_2 como de la matriz enriquecida en Tl. Los cristales de cuarzo con un 2% de Tl en su interior muestran una emisión intensa a 285 nm, atribuible a las vacantes de oxígeno en la red del cuarzo, mientras la matriz enriquecida en Tl muestra una mayor emisión a 560 nm, que es característica de este elemento químico. Este experimento es un sistema comparativo para evaluar las relaciones de concentración Si/Tl y la intensidad correspondiente de las emisiones CL a 285 nm y 560 nm.

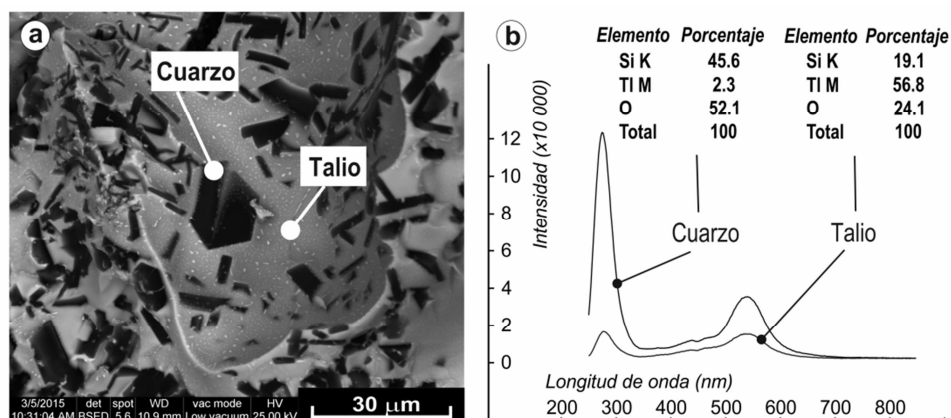


Figura III.6.2. Cuarzo dopado con elevadas concentraciones de Tl: a) Imagen ESEM con la estructura romboédrica característica de los cristales de cuarzo y (b) análisis EDS y CL de las fases de sílice y de talio presentes.

Analizando las emisiones CL a baja temperatura es posible mejorar la definición espectral de las señales, evitando las perturbaciones ocasionadas por el vapor de agua que se observa en el microscopio ESEM, obteniendo líneas de Tl asociadas a sus estados Rydberg [234]. Además, en este caso se analizó un patrón de Tl puro para fines comparativos. En la Figura III.6.3 se incluyen cinco espectros CL diferentes obtenidos a diferente temperatura y con distintas relaciones Si/Tl. Se observa claramente como el patrón de Tl solo muestra el pico correspondiente a la

emisión de Tl, que varía desde los 560 nm a temperatura ambiente hasta los 600 nm a 83 °K. Con respecto a las muestras de sílice, se puede destacar que: (1) todas las muestras presentan la radiación debida a las vacantes de oxígeno, (2) en algunas ocasiones al trabajar con muestras de Tl a baja temperatura, quedan pequeñas cantidades de agua en la cámara del ESEM y los estados Rydberg del Tl se incrementan como picos afilados [235], (3) la variabilidad en las intensidades espectrales puede atribuirse a derivas instrumentales incontrolables, (4) los espectros correspondientes a las muestras de sílice y cuarzo dopadas con Tl (hasta un 2% de Tl) exhiben un pico intenso a 285 nm. Este comportamiento puede ser explicado debido a que el Tl desarrolla una valencia dos veces inferior a la valencia normal produciendo estructuras distorsionadas provocadas por el efecto del par-inerte en las fases silíceas, las cuales no pueden hospedar poliedros muy distorsionados. Este fenómeno produce un número elevado de vacantes de oxígeno en la estructura, que son en realidad “trampas” luminiscentes que emiten luz UV.

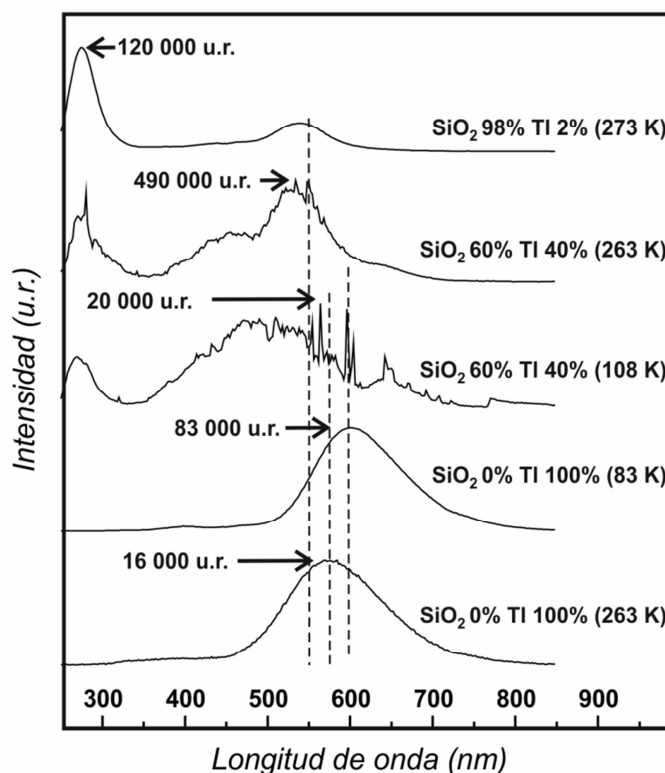


Figura III.6.3. Espectros CL de las distintas mezclas de talio-sílice y del patrón de talio, medidas a diferentes temperaturas.

6.2.2. Luminiscencia de minerales paragenéticos de talio

En el distrito minero de Allchar (en el sur de Macedonia), los fluidos geológicos hidrotermales han introducido grandes cantidades de Si, Fe, S, As, Sb, Tl, Hg, Ba y Au en rocas volcánicas y carbónicas en tiempos geológicos. El objetivo es detectar por ESEM-CL un estándar mineral de Tl en una roca de este distrito, así como buscar Tl embebido en cuarzos o fases silíceas. En la Figura III.6.4 se puede ver la roca analizada, cedida por la colección de minerales del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN, CSIC, Madrid), junto con las imágenes ESEM tomadas y los resultados del detector EDS y los espectros de CL. Se analizaron tres puntos concretos de la roca, arrojando los siguientes resultados: (1) zona con la mayor concentración de Tl de las estudiadas (20.5%), que también presenta el pico característico a 560 nm en el espectro CL. Este alto contenido en Tl junto con los elevados niveles de As probablemente provengan de la oxidación gradual del mineral lorandita (TlAsS_2), típico de la zona de la que proviene la roca, (2) zona correspondiente a una mezcla de carbonatos, sulfatos y arseniatos, producida por la erosión medioambiental de minerales primarios de arsénico como son el realgar (AsS) y el orpimente (As_2S_3). Aunque el espectro CL indica la presencia de Tl debido al pico a 560 nm, no se pudo determinar por EDS. Esto puede deberse a que las señales del azufre y del Tl en el EDS están muy próximas entre sí, y el elevado contenido en azufre en esta región ha podido enmascarar la detección de Tl por EDS, y (3) esta zona se podría definir como un arseniato de Fe y Tl. El espectro CL muestra el pico característico del Tl a 560 nm y un segundo pico a 380 nm, atribuible a la matriz de naturaleza carbonatada. La detección de carbono por parte del EDS se ve en este caso refrendada por la segunda emisión CL a 315 nm, característica también de este tipo de compuestos [236]. Tampoco es descartable la asociación de parte del Tl presente en este punto con redes de cuarzo o de fases silíceas amorfas, aunque con el bajo contenido en silicio de la misma (2.4%) no se haya podido encontrar un ejemplo de este tipo por ESEM-CL. Resulta evidente, no obstante, que esta técnica puede ser empleada en la detección y cuantificación de fases de Tl en suelos y rocas afectadas por antiguas plantas de procesamiento de metales y metaloides.

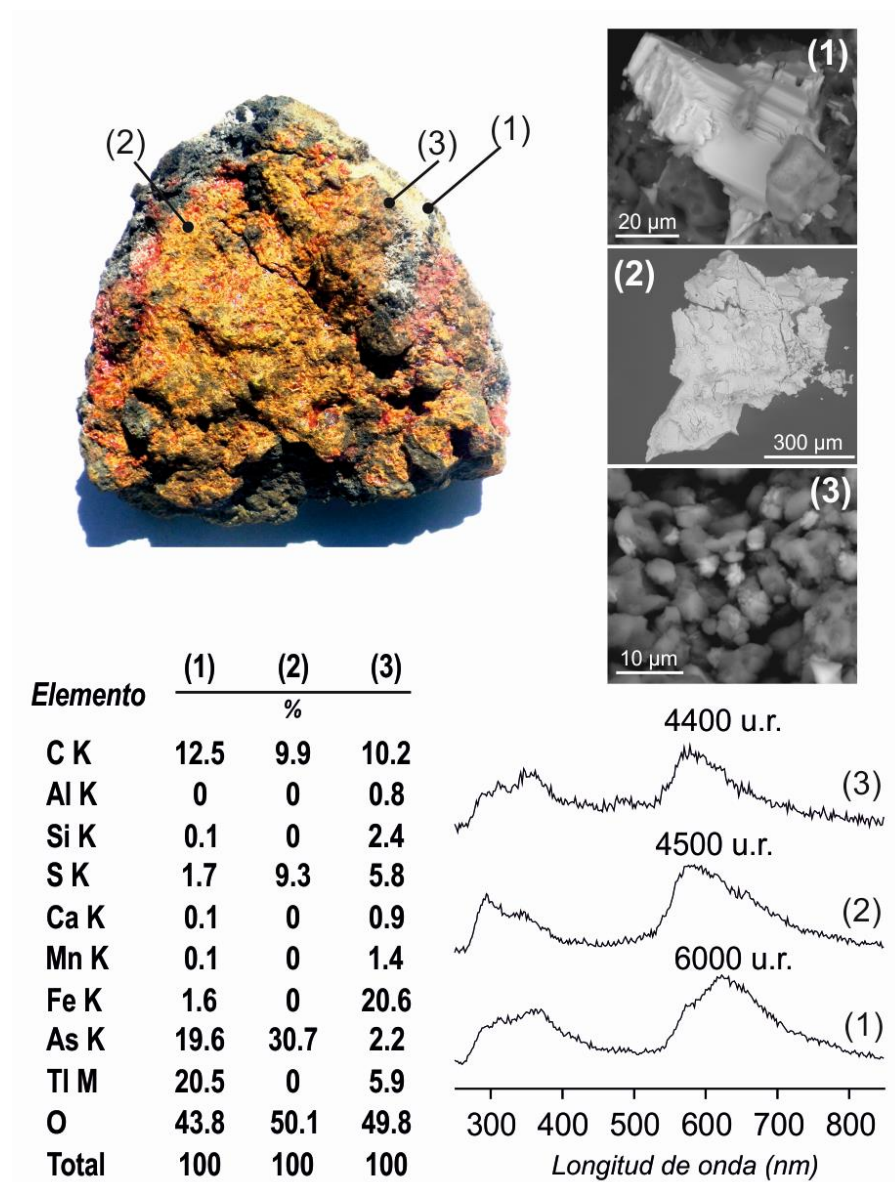


Figura III.6.4. Determinación de una roca de Allchar por ESEM-EDS-CL, que presenta fases minerales naturales de talio.

6.2.3. Escenarios contaminados de la Comunidad Autónoma de Madrid

6.2.3.1. Concentración de talio y características de los suelos

Como muestras naturales se seleccionaron cuatro muestras de cada localización experimental estudiada: WP, RB, SP y F en Guadalix de la Sierra (sitio S1) y WP, B, D y F en Bustarviejo (sitio S2). Las propiedades físico-químicas y la mineralogía de las muestras recogidas en Guadalix se indican en la Tabla III.1.1 del capítulo 1. Así mismo, las propiedades físico-químicas y la mineralogía de las muestras de Bustarviejo se describen en las Tablas III.5.1 y III.5.2 del capítulo 5, respectivamente.

La determinación de Tl, As y otros elementos tóxicos en las muestras se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el anexo A4.5. Las concentraciones de talio de todas ellas se muestran en la Tabla III.6.1, mientras que las concentraciones de los otros elementos se muestran en la Tabla III.1.2 del capítulo 1 (Guadalix, S1) y en la Tabla III.5.3 del capítulo 5 (Bustarviejo, S2).

Tabla III.6.1. Concentraciones de talio en las muestras problema determinadas por ICP-MS ^a

	Guadalix - S1				Bustarviejo - S2			
	WP	RB	SP	F	WP	B	D	F
	<i>(mg kg muestra⁻¹)</i>							
Talio ^b	2.65 ± 9.3	1.54 ± 10.7	1.34 ± 3.1	1.30 ± 0.8	2.19 ± 0.9	1.26 ± 2.7	0.87 ± 9.8	0.94 ± 10.7

^a Las concentraciones de talio fueron medidas tras digestión total asistida por microondas y posterior determinación ICP-MS (ver anexo A5.2)

^b En la tabla se muestra la concentración media de talio ± la desviación estándar relativa (en %) de las tres determinaciones llevadas a cabo sobre la misma alícuota

De manera complementaria, se llevó a cabo la extracción de la fracción coloidal dispersable (DCF) de tamaño ≤ 1000 nm de cada una de las ocho muestras analizadas, tras lixiviación con agua ultrapura durante 24 horas (relación suelo:agua = 1:10). Las DCF se disolvieron con la mezcla tri-ácida HCl:HNO₃:HF y se digirieron por microondas (ver anexo A5.2), determinándose posteriormente la concentración de talio por ICP-MS. La concentración de talio asociada a estos coloides se encuentra por debajo de los límites de cuantificación de la técnica, por

lo que se planteó identificar las fases de suelo que contienen talio por ESEM-EDS-CL y por extracciones químicas secuenciales.

La especiación Tl(I)/Tl(III) por espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) no fue posible debido también a las bajas concentraciones de talio presentes en los 8 suelos de partida, y debido a la interferencia espectral del máximo de absorción más sensible del talio ($k\alpha$) con el máximo absorción más sensible del arsénico, que además se encuentra en concentraciones tres o más ordenes de magnitud superiores al talio.

6.2.3.2. Extracción química secuencial para determinar el fraccionamiento de talio

Los resultados de las extracciones químicas secuenciales propuestas se muestran en la Figura III.6.5. En Guadalix (S1), el talio es principalmente extraído en la etapa R (residual, ver tabla A5.2, Anexo A5) con una extracción entre el 89 y el 97%. Esta etapa R disuelve los aluminosilicatos y otros materiales fuertemente cristalinos. La fracción de Tl que se extrae en la etapa FII, correspondiente a oxohidróxidos de Fe/Al/Mn desciende entre 6% en el WP, hasta 3.6% en el RB, siendo aún menor en las muestras más alejadas del foco de contaminación (SP y F) con valores cercanos al 1%. El Talio extraído en FIII varía entre 3.1-3.6% en WP y RB hasta 1.3% en F y prácticamente nada en SP. En esta etapa se extrae el material asociado a la materia orgánica y a otras fracciones oxidables. Por último, no hay prácticamente Tl intercambiable o fácilmente extraíble en las muestras, como demuestra la escasa extracción de Tl en FI.

En el caso de Bustarviejo (S2), el Tl también se extrae mayoritariamente en la etapa R, sin embargo y a diferencia de Guadalix, en este caso la mayor extracción del elemento se produce en el WP y no en las muestras posteriores. El Tl asociado a oxohidróxidos metálicos (FII) es mayor para las muestras de Bustarviejo, que para las de Guadalix, alcanzando incluso el 11.3% para la muestra D. La fracción de Tl unida a la materia orgánica o fácilmente oxidable (FIII) es bastante inferior en el caso del residuo de Bustarviejo (WP), pero aumenta en las muestras más alejadas. En este caso, tan sólo las muestras B y D muestran Tl intercambiable (FI), lo cual indica que, globalmente, el Tl no se encuentra accesible en las muestras de suelo estudiadas. Por último, los resultados de la extracción secuencial del suelo de

referencia certificado SRM2711 “Montana Soil” son similares a los mostrados por Villar y col. [237], quienes aplican las mismas etapas como método de extracción.

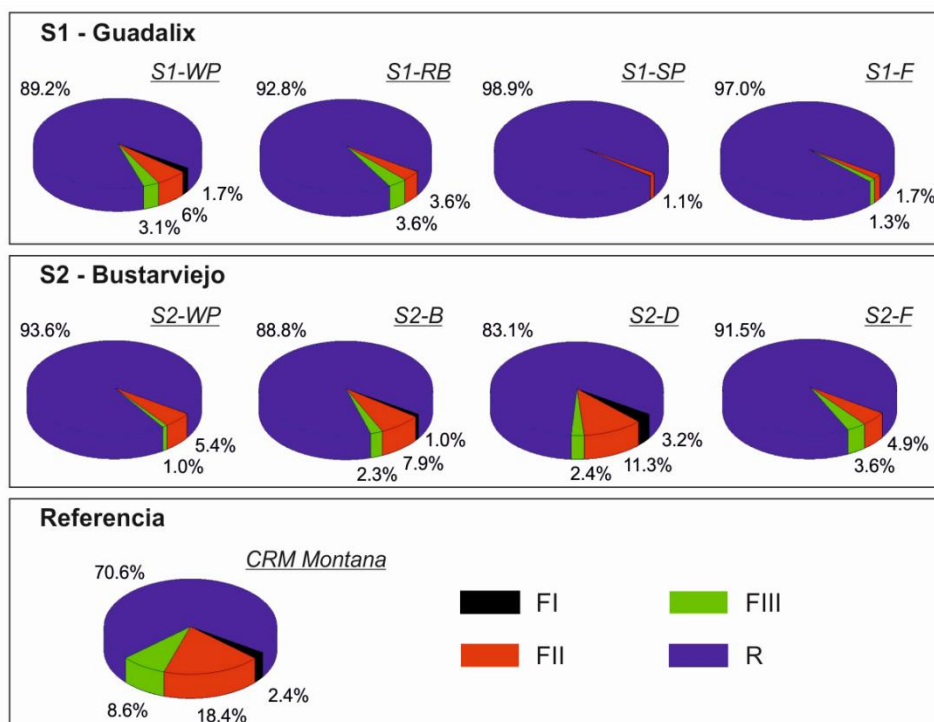


Figura III.6.5. Resultados del procedimiento propuesto para la extracción secuencial de talio en suelos [232, 233]. Las etapas del procedimiento se describen en la Tabla A5.2 (Anexo A5).

6.2.3.3. Origen de la contaminación: Talio en rocas del residuo minero

Para comprobar la especiación del Tl obtenida en las extracciones secuenciales, se optó por aplicar la microscopía ESEM-EDS-CL en las muestras estudiadas. Además de las dificultades ya comentadas en la detección EDS del Tl en presencia de azufre, debido a la cercanía de las líneas espectrales de ambos elementos, aparece otra dificultad añadida cuando el Tl se asocia a oxohidróxidos de Fe, ya que estos compuestos limitan la luminiscencia. Sin embargo, la detección potencial de compuestos de Tl mediante radiación monocromática a 560 nm permite localizar fases de Tl presentes en minerales de Fe o fases de Tl hidrotermalmente movilizadas de minerales de azufre. En este primer apartado se midieron rocas procedentes de los residuos mineros (WP) de ambas zonas.

En la Figura III.6.6 (a y b) se observa un fase mineral paragenética de una roca recogida en el núcleo de un cuerpo pegmatítico en Guadalix (S1) cuya vena hidrotermal presenta coloración rojiza. Esta roca se ha formado en una fase hidrotermal tardía, en la cual se observan precipitados de adularia, cuarzo, albita, moscovita, junto con niveles accesorios de monacita [(Ce, La, Th)(PO₄)], módulos de Mn, barita [BaSO₄], rutilo [TiO₂] y fases de talio. La presencia de Tl se detectó por EDS (Figura III.6.6.d) y por las bandas características de CL a 280 y 560 nm (Figura III.6.6.c).

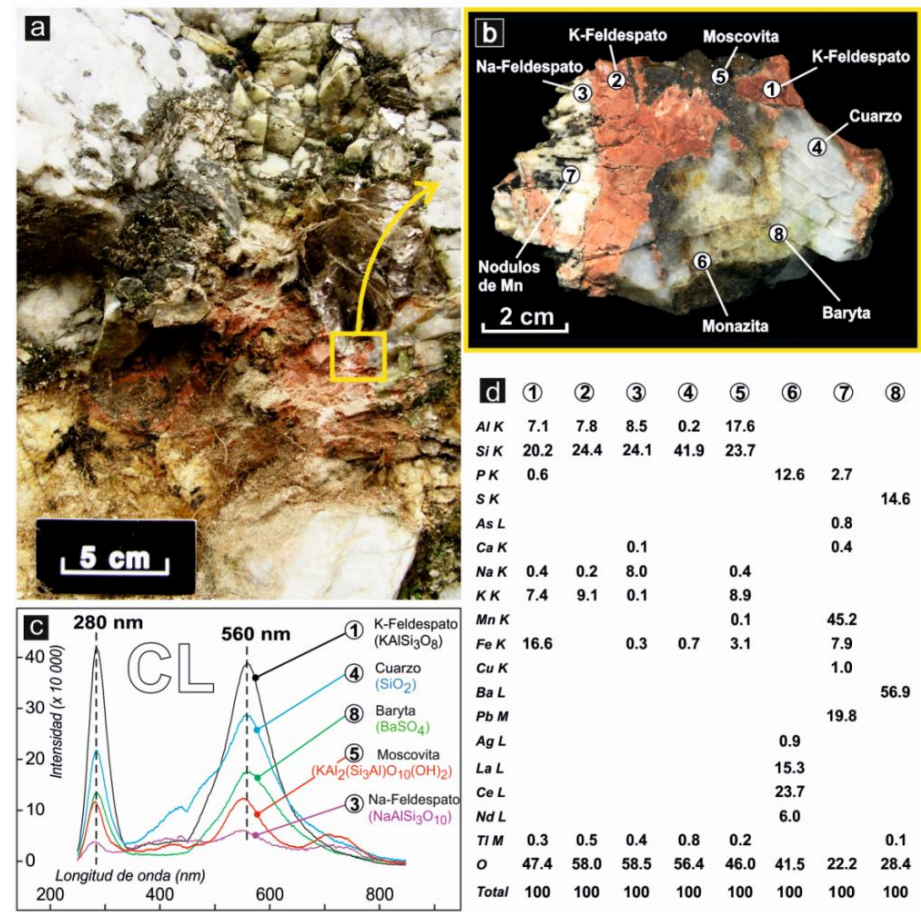


Figura III.6.6. (a) Sección de roca de Guadalix extraída de la zona S1-WP. (b) Imagen ampliada de los minerales encontrados en la zona medida por ESEM-EDS-CL. (c) Resultados de las cuantificaciones EDS. (d) Espectros de catodoluminiscencia (CL) de las fases minerales.

La roca representativa de Bustarviejo exhibe grandes fenocristales de feldespatos potásicos metasomatizado con fluidos hidrotermales que contienen silicio y óxidos de Fe, junto con los sulfuros y las sulfosales primarias (arsenopirita, pirita, calcopirita, esfalerita, galena, lillianita) y secundarias (covellina, escorodita, goethita) (Figura III.6.7.a). En este caso se llevaron a cabo dos análisis CL diferentes, uno en modo de electrones retrodispersados (“backscattering”) (Figura III.6.7.b) y otro en modo monocromático a 560 nm (Figura III.6.7.c). Los resultados EDS y CL revelaron de nuevo la presencia de fases de Tl en algunas zonas (Figuras III.6.7.d y III.6.7.e).

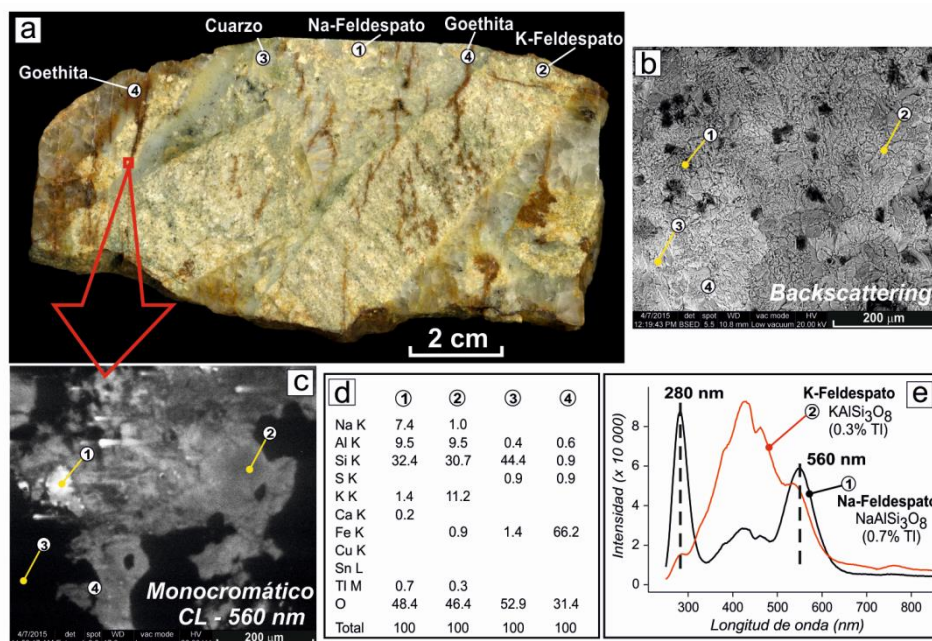


Figura III.6.7. (a) Sección de roca de Bustarviejo extraída de la zona S2-WP. (b) Análisis por electrones retrodispersados (“backscattering”) y en modo monocromático a 560 nm (c) llevada a cabo por CL. (d) Resultados de las cuantificaciones EDS. (e) Espectros de catodoluminiscencia (CL) de las fases minerales.

6.2.3.4. Dispersión de la contaminación: Talio en suelos

Los minerales primarios descritos en las rocas se presentan también en las muestras de suelo de Guadalix y de Bustarviejo, con contenidos similares en Tl descritos por EDS (Figura III.6.8). Albita, feldespato y cuarzo son las principales

fases minerales que presentan Tl en su red estructural de SiO_2 , mostrando en todos los casos espectros CL con los dos picos característicos. Además de estas fases, se observa asociación de Tl en diatomeas y materia orgánica en ambos escenarios.

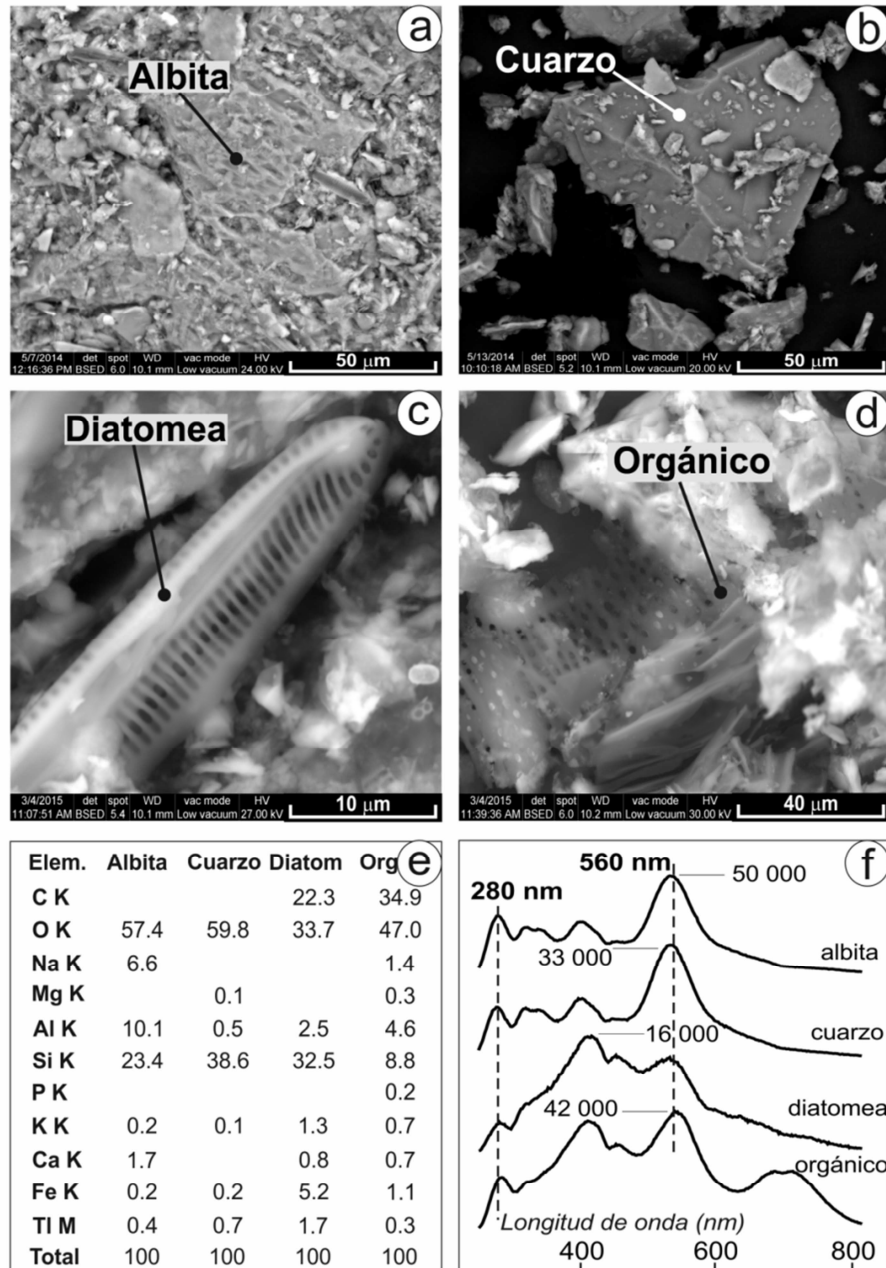


Figura III.6.8. Ejemplos de fases del suelo que presentan talio en su estructura (a-d), junto con las cuantificaciones por EDS (e) y los espectros CL correspondientes (f).

6.3. DISCUSIÓN

6.3.1. Determinación catodoluminiscente de talio

Los estudios de microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM) con detección por catodoluminiscencia (CL) sobre muestras de sílice y talio muestran la aparición de dos picos característicos del Tl, el primero a 285 nm atribuible a vacantes de oxígeno de la red cristalina del cuarzo, que provoca la entrada del Tl y su posterior asociación dentro de las masas de sílice y el segundo más ancho a 560 nm debido a la emisión intrínseca del Tl según indica la teoría de estados de Rydberg [234]. En el caso de las muestras de sílice sintéticas, la adición de Tl a las mezclas silicatadas provoca que los iones Tl⁺ sustituyan algunos iones Si⁴⁺ en las cadenas de sílice, incrementando la intensidad de dos picos descritos (Figura III.6.1). El hecho de que el patrón de Tl puro solo muestre el pico correspondiente a la emisión de Tl a 560 nm pero no el de 285 nm (Figura III.6.3), corrobora la importante interacción del Tl con las estructuras de sílice. Este comportamiento puede ser explicado debido a que el Tl desarrolla una valencia dos veces inferior a la valencia normal produciendo estructuras distorsionadas provocadas por el efecto del par-inerte en las fases silíceas, las cuales no pueden hospedar poliedros muy distorsionados. Este fenómeno produce un número elevado de vacantes de oxígeno en la estructura, que son en realidad "trampas" luminiscentes que emiten luz UV.

La aparición de estas dos emisiones CL características tanto en rocas naturales del distrito de Allchar (Figura III.6.4) como en distintas fases de cuarzo o aluminosilicatos identificados en los residuos mineros y los sedimentos de las zonas afectadas de la Comunidad Autónoma de Madrid (Figura III.6.8) ponen de manifiesto la capacidad de la microscopia ESEM con detección CL para la identificación y determinación de Tl presente en sistemas naturales.

6.3.2. Talio geogénico

En trabajos previos se ha descrito la presencia de Tl en venas de cuarzo hidrotermales de depósitos de menas metálicas, generalmente asociado a minerales primarios y secundarios [43, 224, 238]. Este elemento ha sido tratado como una guía para identificar menas metálicas debido al enriquecimiento en Rb, Tl y K que se produce [222, 223, 239].

Los suelos asociados a zonas de mineralización hidrotermal en zonas de procesamiento de metales son susceptibles de contener elevadas concentraciones Tl de fondo, las cuales si se unen con regímenes hidrológicos favorables pueden comportarse como un foco de contaminación medioambiental. La naturaleza similar de los minerales que contienen Tl encontradas en las rocas de partida respecto a las muestras de suelo adyacentes, así como la baja extractabilidad química de los mismos, indica que la dispersión del Tl en el entorno se relaciona con la descomposición física de las rocas del residuo minero, la erosión natural y los posteriores procesos edafogenéticos que incrementan los niveles de Tl en los suelos colindantes.

Tanto en Guadalix como en Bustarviejo existe un gradiente de concentración de Tl desde el residuo minero hasta los suelos estudiados, que decrece con la distancia al foco de contaminación. De manera general, los resultados aquí expuestos demuestran que la presencia de Tl en suelos contaminados está relacionada con la mineralización natural del Tl geogénico, incrementada por la exposición de los residuos mineros a los procesos de erosión natural.

6.3.3. Distribución de talio en suelos

Comparado con las concentraciones de As y de Pb (Tabla III.1.2 del capítulo 1, Guadalix; Tabla III.5.3 del capítulo 5, Bustarviejo), las concentraciones de Tl determinadas son bajas. Sin embargo, estas concentraciones son mayores que los niveles presentes en suelos no contaminados ($0.2\text{-}0.64\text{ mg kg}^{-1}$) del sudeste de España [240]. Además, estas concentraciones de Tl se encuentran dentro del rango de contaminación moderada ($1\text{-}5\text{ mg kg}^{-1}$) provocado por residuos piríticos tras los procesos de minería llevados a cabo en Aznalcóllar (España) [241]. De manera equivalente, Jakubowska y col. [242] midieron 0.4 mg kg^{-1} de Tl en zonas de cultivo cercanas a unas minas de explotación de Pb y Zn, mientras Yang y col. [233] encontraron concentraciones entre $3\text{-}15\text{ mg kg}^{-1}$ en la superficie de los suelos afectados por una pila de pirita, y cerca de 2 mg kg^{-1} en suelos recogidos a 14 cm de profundidad. Stafilov y col. [243] detectaron niveles de Tl cercanos a los 1.4 mg kg^{-1} en suelos cercanos a una antigua mina de As y Sb. Por último, Xiao y col. [228] destacaron que valores superiores a 1 mg kg^{-1} de Tl en suelos arables deben ser

calificados como un riesgo medioambiental debido a la tendencia del Tl a ser absorbido por las plantas. Por lo tanto, las concentraciones de Tl halladas tanto en Guadalix como en Bustarviejo deben ser consideradas como indicativas de un peligro potencial de contaminación del sistema suelo-agua (Tabla III.6.1).

Los resultados producidos en las extracciones químicas secuenciales demuestran que la mayoría del Tl primario presente en los residuos mineros no ha sido movilizado ni redistribuido en una fracción más lábil o fácilmente extraíble. El Tl inmóvil presente en el material residual (etapa R de extracción secuencial, Figura III.6.7) es la fracción mayoritaria en todos los suelos analizados. Estos resultados identifican los aluminosilicatos y los minerales bien cristalizados como los principales reservorios de Tl en suelos, tal y como se demuestra posteriormente por determinaciones ESEM-EDS-CL (Figura III.6.10). Por el contrario, el Tl asociado a las fracciones FI, FII y FIII equivale hasta el 11% de S1-WP, disminuyendo hasta el 3% en el punto S1-F. Estas proporciones son mayores en Bustarviejo (S2), alcanzando niveles de hasta el 17%. Dentro de estas fracciones, la FII es la que presenta mayores extracciones de Tl, supuestamente asociado a oxohidróxidos de Fe/Mn/Al. Sin embargo y en contraste con otros elementos tóxicos, el Tl no tiene una gran tendencia a adsorberse sobre óxidos de Fe [244, 245], aunque Martin y col. [241] describieron óxidos amorfos de Fe y Al como fases portadoras de Tl en suelos ácidos y neutros contaminados por residuos piríticos. Por el contrario, los óxidos de Mn podrían tener un papel importante en la retención del Tl [70, 244, 246] aunque los análisis ESEM-EDS no detecten ninguna relación Tl-Mn destacable. Tan sólo las mayores concentraciones de Mn en los suelos de Bustarviejo (Tabla III.5.3, capítulo 5) donde también se obtienen mayores niveles de Tl, y el hecho de que la extracción de Tl en FII sea mayor en Bustarviejo que en Guadalix podrían ser una prueba de la tendencia de Tl a asociarse con óxidos de Mn, como ha sido descrito previamente en la bibliografía [71, 216, 247].

Los resultados ESEM-EDS muestran la presencia de frústulas de diatomeas con una simetría bilateral típica tanto en Guadalix (S1) como, de manera aún más frecuente, en Bustarviejo (S2) (Figura III.6.10.c). Las superficies biológicas de las diatomeas pueden contener grupos funcionales con una gran capacidad de intercambio de protones o de iones metálicos [248]. La naturaleza anfótera del esqueleto silíceo y su afinidad por adsorber metales está controlada por las capas

orgánicas que componen las frústulas [249]. Como resultado estas capas ejercen un control importante en la transferencia de metales desde el agua hasta suelos y sedimentos, regulando de esta forma la concentración de metales disueltos en el inicio de la cadena trófica. Hasta un 90% de los metales retenidos en estas diatomeas, localizados en los sitios de enlace protónicos de las capas orgánicas [250] serán probablemente liberados al medioambiente durante la diagénesis de las células de las diatomeas [251]. Sin embargo, cuando las capas de polisacáridos disminuyen, los grupos silanoles de las frústulas se exponen al agua, llevando a la retención del Tl. Esta fracción puede ser extraída en la etapa FII de la extracción química secuencial (Figura III.6.7).

Los resultados de la extracción química secuencial son similares a los encontrados por Yang y col. [233], quienes encontraron más de un 98% de Tl asociado a la fracción residual, lo que ayuda a diferenciar entre Tl antropogénico y Tl natural en suelos. Por el contrario, Vanek y col. [216] encontraron la mayor parte del Tl asociado a la fracción reducible así como una cantidad reseñable de Tl intercambiable, en suelos artificialmente contaminados. Sobre esta base se puede deducir que la dispersión de Tl en las zonas estudiadas está relacionada con la movilización de cuarzos naturales y aluminosilicatos con Tl en su estructura, con una baja transferencia del mismo a fases más lábiles o a la biota. Al contrario de lo que ocurre con el As que se asocia a la fracción coloidal y resulta más accesible para su reacción con otras fases minerales (principalmente oxohidróxidos de Fe), el Tl se asocia a estas fases de gran tamaño (2-200 μm) limitando su interacción con otras fases del suelo. A pesar de la escasa movilidad de este elemento desde sus fases minerales iniciales, la liberación continua de silicatos con Tl a los cursos de agua presentes en la zona, provoca la acumulación de Tl en los suelos colindantes. Hay que tener en cuenta, no obstante, que la concentración de Tl en estos suelos es mucho menor que la concentración de As, aunque en ambos casos supera el límite aceptable indicado por el gobierno de la Comunidad Autónoma de Madrid [117]. Este hecho, junto con la interferencia espectroscópica de la línea más sensible de Tl ($k\alpha$) con la línea más sensible de As, impidieron la especiación Tl(I)/Tl(III) del elemento por espectroscopía XAS, lo cual hubiera ayudado a la correcta discriminación del Tl en los suelos contaminados estudiados.

6.4. CONCLUSIONES

La técnica ESEM-EDS-CL empleada en este capítulo permite la detección de Tl asociado a fases silíceas, tanto naturales como sintéticas, aportando además una valiosa información sobre la distribución de este elemento en suelos contaminados.

La liberación de Tl desde los residuos mineros está relacionada con la descomposición física de las rocas mineralizadas hidrotermalmente, la erosión natural y los posteriores procesos edafogénicos que incrementan los niveles de Tl de fondo en los suelos colindantes. Basándonos en los estudios realizados, la liberación de Tl en Guadalix y en Bustarviejo está relacionada con la dispersión de cuarzos y aluminosilicatos micrométricos con una baja tasa de transferencia del Tl hacia biota o fases lábiles. La exposición de los residuos mineros a la lluvia y a la erosión puede ocasionar que estos residuos sean un foco de contaminación de suelos por elementos tóxicos.

IV. Conclusiones

CONCLUSIONES

Desde el punto de vista de la metodología analítica desarrollada y utilizada a lo largo de esta Tesis Doctoral, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Las técnicas de espectroscopía de absorción de rayos X basadas en la radiación sincrotrón en combinación con tratamientos previos de separación por ultrafiltración permiten la especiación química directa del arsénico presente en la fracción coloidal del suelo.
- El fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico acoplado a espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo es una técnica adecuada para la separación y asignación de tamaños de la fracción coloidal del suelo, así como para detectar los distintos elementos asociados a la misma.
- La detección de partículas individuales mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo es una técnica que permite detectar formas coloidales de arsénico y, en combinación con técnicas de especiación (XAS), estimar el tamaño de dichos coloides. En este sentido es una técnica complementaria/alternativa al fraccionamiento en flujo.
- La microscopía electrónica de barrido ambiental con detección espectral catodoluminiscente es una técnica selectiva para la identificación de talio asociado a silicatos, debido a la aparición de dos emisiones espectrales características: 1) a 285 nm atribuida a vacantes de oxígeno en redes silicatadas y 2) a 560 nm atribuida a la emisión de talio según sus estados Rydberg.

Desde el punto de vista geoquímico, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- La fracción coloidal dispersable del suelo puede comportarse como un vector efectivo de transporte y movilización de arsénico desde residuos mineros hasta el sistema suelo-agua.
- No todo el arsénico liberado de residuos mineros por acción de las condiciones meteorológicas locales lo hace en forma de ion libre en disolución. Una parte del contaminante que se moviliza del foco de

contaminación lo hace asociado a partículas coloidales, lo que ha de tenerse en cuenta en la modelización de la contaminación y a la hora de sugerir estrategias efectivas de remediación.

- La movilización de partículas coloidales como vectores de arsénico mediante su arrastre por cursos de agua superficiales, ya sean estos cursos temporales por escorrentía superficial o cursos de agua continuos generados en el drenaje de residuos de mina, es un mecanismo importante de dispersión de arsénico en el medio ambiente.
- Los experimentos controlados de simulación de lluvia son útiles para el estudio de la movilización de arsénico y otros elementos tóxicos con la escorrentía superficial. Esta técnica de experimentación es complementaria a las técnicas de separación y caracterización coloidal, permitiendo conocer la fracción de arsénico asociado a coloides y la fracción de arsénico disuelto en la escorrentía superficial.
- Si bien la scorodita es un mineral relativamente estable, su almacenamiento no confinado no impide la liberación de arsénico al medio ambiente.
- La especiación química llevada a cabo por espectroscopía de absorción de rayos X identificó portadores de arsénico coloidal de naturaleza similar tanto por escorrentía superficial como en los lixiviados de las muestras de suelo. En este sentido, la scorodita se comporta como un vector de transporte de arsénico desde el residuo minero si bien su posterior disolución lleva a la formación de ferrihidrita coloidal y que el arsénico se movilice adsorbido en su superficie.
- De manera contraria, se determinó talio asociado a partículas silíceas de tamaño no coloidal con bajas transferencias a fases lábiles y biota y, por lo tanto, el papel de la fracción coloidal en su transporte no pudo ser demostrado.
- Los residuos mineros depositados en la superficie del suelo como consecuencia de actividades mineras no deben ser considerados como un residuo estable porque no limitan la liberación y posterior movilización de arsénico y otros elementos en el suelo cuando están expuestos a condiciones naturales.

CONCLUSIONS

From the point of view of the analytical methodology developed and used along this Thesis, the following conclusions have been obtained:

- Synchrotron-based techniques, such as the X-ray absorption spectroscopy (XAS), in combination with previous separation treatments by ultrafiltration allows to obtain the direct chemical speciation of the arsenic bound to the soil colloidal fraction.
- Asymmetric flow field-flow fractionation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry is a suitable technique for the separation and size-characterization of the dispersible colloidal fraction, as well as for the detection of the metal(loid)s bound to this fraction.
- Single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry is a technique that allows the detection of arsenic colloidal particles and, in combination with XAS techniques, an estimation of the size of these colloids. Due to that, this technique could be considered as an alternative/complementary technique to the flow field-flow fractionation.
- Environmental scanning electron microscopy with cathodoluminescence detection is a selective technique for the identification of thallium associated to silicates, due to the appearance of two spectral emissions: 1) one attributable to oxygen vacancy centers in silicate networks at 285 nm, and 2) another attributable to the broad emission of thallium following the Rydberg states theory at 560 nm.

From the geochemical point of view, the following conclusions have been obtained:

- The dispersible colloidal fraction of the soil can be an effective means of transport for the mobilization of arsenic from mine residues to the soil-water system.
- Not all the arsenic released from the mine residues as a consequence of weathering is mobilized as dissolved free ions. One fraction of the contaminant is being mobilized bound to colloidal particles, what have to

be considered in the modeling processes and to suggest effective remediation strategies.

- The mobilization of colloidal particles as arsenic vectors by surface waters, both from runoff and acid mine drainage, is considered an important dispersion mechanism to the environment.
- The rainfall simulation experiments performed onto the contaminated areas are useful in order to study the mobilization of arsenic and other toxic elements by surface runoff. This experimental technique complements the separation and characterization of colloids, allowing to obtain the fraction of arsenic bound to colloids and the dissolved arsenic in the surface runoff.
- Despite scorodite is considered a stable mineral, its open-air storage to atmospheric conditions does not avoid the spreading of arsenic to the environment.
- The chemical speciation performed by X-Ray absorption spectroscopy identified the same colloidal arsenic-carriers in surface runoff than in leaching solutions. According to that, scorodite is acting as a vector for arsenic transport from the waste pile, although its dissolution lead to the colloidal ferrihydrite formation and the subsequent mobilization of arsenic sorbed on it.
- Conversely, thallium was mainly found associated to silica-large particles (i.e. non-colloidal size) with low transferences to labile phases and biota, thus the role of colloids in its transport could not be proved.
- Mine residues dumped on the soil as a consequence of former smelting and mining activities should not be considered as a stable waste because they do not limit the natural spread of arsenic and other metals when they are exposed to natural conditions.

V. Anexos

ANEXO 1. *ESCENARIOS ESTUDIADOS EN LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DE MADRID*

España registra una historia minera y metalúrgica que se extiende desde los tiempos del imperio Romano y que ha dejado un legado, muchas veces oculto, de escombreras minerales que con el transcurrir de los siglos se han visto afectadas por la acción de la naturaleza o por actividades humanas. En muchos casos estas escombreras suponen riesgos ambientales que todavía no han sido evaluados [252]. La erosión de estos residuos mineros debido a las precipitaciones debe ser evitada, ya que se ha demostrado que dichos procesos liberan una importante concentración de elementos tóxicos, ya sea en forma disuelta o particulada, convirtiéndose en fuente de contaminación de los suelos y las aguas superficiales adyacentes [253].

Recientemente la Unión Europea ha aprobado nuevas normativas referentes a la contaminación de suelos por actividades mineras. Al mismo tiempo, ha puesto en marcha programas específicos para identificar las fuentes de contaminación y fomentar la remediación más adecuada [254]. Esto incluye las directivas Infraestructuras de aguas en la Unión Europea [255] y de residuos mineros [256], que reconocen los efectos negativos de la actividad minera en la calidad de las aguas colindantes, y demanda esfuerzos para limitar dicha contaminación.

En la Comunidad de Madrid, más concretamente, existe la orden 2770/2006 publicada en el Boletín Oficial [117], por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados en la Comunidad. Dicha normativa, establece un límite máximo de concentración de arsénico en suelos no urbanos de 24 mg kg^{-1} , así como un límite de 4 mg kg^{-1} para el talio.

En este apartado se describirán los dos escenarios estudiados a lo largo de esta Tesis Doctoral, ambos situados en la Comunidad de Madrid, en las proximidades de los municipios de Guadalix de la Sierra y de Bustarviejo (Figura A1.1). Se trata de dos zonas claramente diferenciadas en cuanto a extensión, mineralogía y escorrentía generada, pero con una característica común: la

importante presencia de arsénico en los residuos mineros de partida, en forma de minerales secundarios de arsénico (arsenopirita y scorodita).

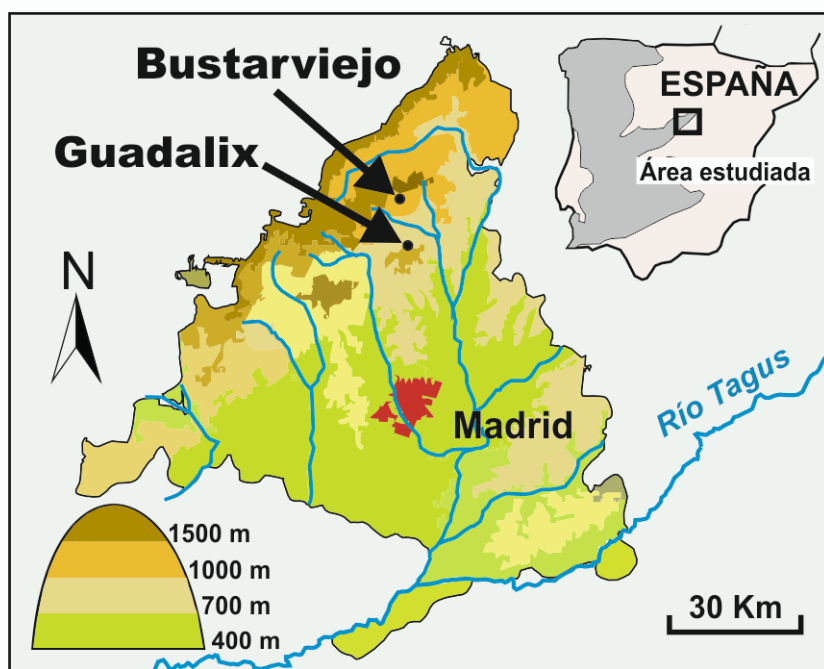


Figura A1.1. Localización de Guadalix de la Sierra y Bustarviejo dentro de la Comunidad Autónoma de Madrid.

A1.1. Mina 'El Verdugal' – Guadalix de la Sierra

En las cercanías de la localidad madrileña de Guadalix de la Sierra, se encuentra ubicada la Mina 'El Verdugal', al pie del Sistema montañoso central (Coordenadas terrestres: 40°45'34.33" N – 3°41'07.13" O, con 929 metros de altitud). Se trata de una zona con vegetación mayoritaria de arbustos y matorrales situada en la parte superior de la sub-cuenca del río Guadalix que alimenta directamente el acuífero detrítico terciario de la Comunidad de Madrid. Esta zona incluye una antigua mina abandonada, en la cual se pueden encontrar sulfuros metálicos y menas de wolframio asociadas con vetas de cuarzo natural.

Estas vetas fueron explotadas para la extracción de tungsteno durante la Segunda Guerra Mundial, debido al interés del ejército alemán en la adquisición de este metal para la fabricación de armamento. Los residuos mineros, fundamentalmente compuestos scorodita $[\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, presentan niveles de

arsénico superiores a los 19 g kg⁻¹. Esta masa de residuos (~90 000 kg, con una extensión de 36 m² y un metro de grosor) ha permanecido amontonada en la superficie de los suelos adyacentes desde entonces, sin que nadie se haya preocupado por el tratamiento o eliminación de los mismos [62, 103].

En el entorno de esta antigua mina se pueden distinguir cuatro zonas claramente diferenciadas en cuanto a sus características físico-químicas y mineralógicas: el residuo minero propiamente dicho (*'Waste Pile', WP*) situado en una zona elevada justo al lado de la antigua planta de procesamiento; el cauce de un pequeño arroyo no-permanente que estacionalmente recoge las escorrentías generadas por la lluvia (*'River Bed', RB*); una zona de acumulación situada en la parte inferior de la cuenca, con menor pendiente (*'Sedimentation Pond', SP*) y el suelo completamente plano de una pequeña finca adyacente situada a unos 150 metros del SP que recibe el exceso de escorrentía que inunda la zona de acumulación (*'Farm', F*). Durante épocas de lluvia intensa, el exceso de agua es conducido desde la zona de acumulación (SP) hasta la finca adyacente (F). Sin embargo, la mayor parte del agua se retiene generalmente en el SP, donde permanece estancada durante días hasta que los procesos de evaporación e infiltración conducen al secado del mismo. Un esquema de la zona junto con las distancias reales entre los puntos de muestreo se muestra en la Figura A1.2.

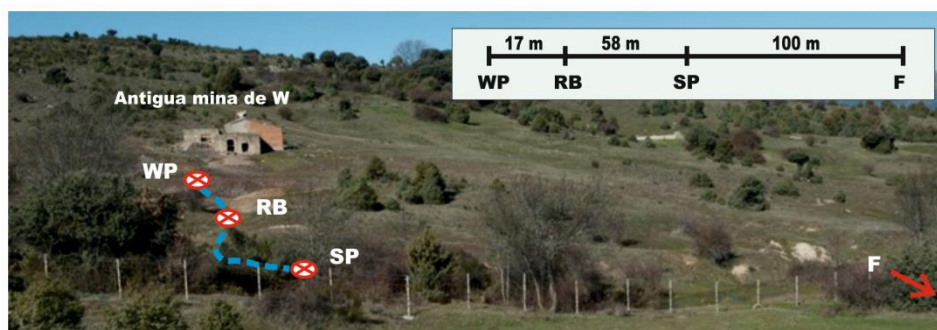


Figura A1.2. Vista de la antigua planta de procesamiento de tungsteno y distancias relativas entre los puntos de muestreo de la mina 'El Vedugal' (Guadalix de la Sierra, Comunidad de Madrid).

A1.2. Mina Mónica – Bustarviejo

La mina Mónica se sitúa en la parte central de la Sierra de Guadarrama, a las afueras del municipio madrileño de Bustarviejo (Coordenadas terrestres: 40°52'04.48" N – 3°43'48.68" O, con 1475 metros de altitud). Formada principalmente por arsenopiritas con mineralizaciones de matildita (sulfuro de plata y bismuto, AgBiS_2), la veta minera fue explotada desde 1427 hasta 1980 [200]. La plata se descubrió por primera vez en el siglo XVII, y el mayor nivel de extracción de este metal se produjo entre los años 1866 y 1877. En el año 1870, esta mina producía alrededor de 350 kg de plata anuales (de grado 120 g/t) y unos 1600 kg de cobre [201].

La gran acumulación de residuo minero ($\sim 1.25 \times 10^6$ kg, con una extensión de ~ 500 m² y más de 3 metros de espesor) compuesto en su mayoría por restos piríticos, se encuentra depositado en el exterior de la boca de la mina, en contacto directo con la cuenca de un arroyo semi-permanente (sólo seco durante los meses de verano), a lo largo del desfiladero de "La Mina" (Figura A1.3). De vegetación de ribera y arbustiva en las partes superiores, y vegetación arbórea en las partes más bajas [95], el escarpado cauce del arroyo se caracteriza por una elevada pendiente y una longitud de más de 1.5 km, hasta que finaliza el cerro, donde la pendiente se suaviza. Una característica importante de la zona es el fuerte viento, que puede favorecer el transporte de los polvos y sedimentos finos previamente movilizados por la lluvia en la zona, pudiendo llegar a ser un sistema importante de dispersión de As [252].

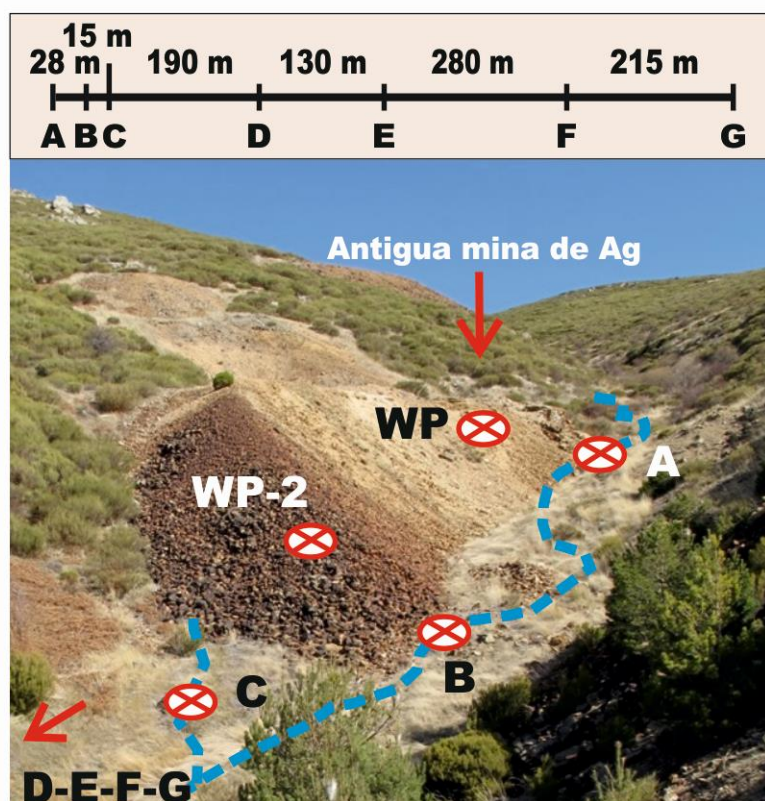


Figura A1.3. Residuo minero pirítico depositado en las proximidades de la mina Mónica (Bustarviejo, Comunidad de Madrid) y distancias relativas entre puntos de muestreo.

Se seleccionaron dos puntos de muestreo en el residuo minero, uno en la zona más cercana a la boca de la mina (WP) y otro en la zona más alejada de la misma a unos 28 m, donde se observa una coloración más rojiza (Figura A1.3), probablemente debida a la mezcla de los residuos piríticos con oxohidróxidos de Fe (WP-2). También se recogieron muestras de los primeros 15 cm de profundidad del suelo en siete zonas esparcidas a lo largo del cauce del arroyo cuyos puntos de muestreo fueron nombrados consecutivamente A-B-C-D-E-F-G en función de la distancia respecto a la mina. Las muestras A y B se tomaron en las proximidades de la mina, en la zona en la que el cauce del arroyo bordea el residuo minero (Figura A1.3). La muestra C se recogió en un pequeño cauce auxiliar que se genera desde la zona WP-2 y que posteriormente alimenta al arroyo principal unos metros más

abajo. Esta muestra nos servirá como punto de control asociado sólo al residuo WP-2. A lo largo del desfiladero del arroyo, se generan pequeñas zonas de acumulación intermedias en los puntos en los cuales la pendiente se suaviza, que fueron identificadas como D-E-F-G. La muestra G (la más alejada del foco de contaminación) se encuentra a unos 860 metros de la Mina Mónica. Todas estas localizaciones y las distancias relativas se muestran en la Figura A1.4.

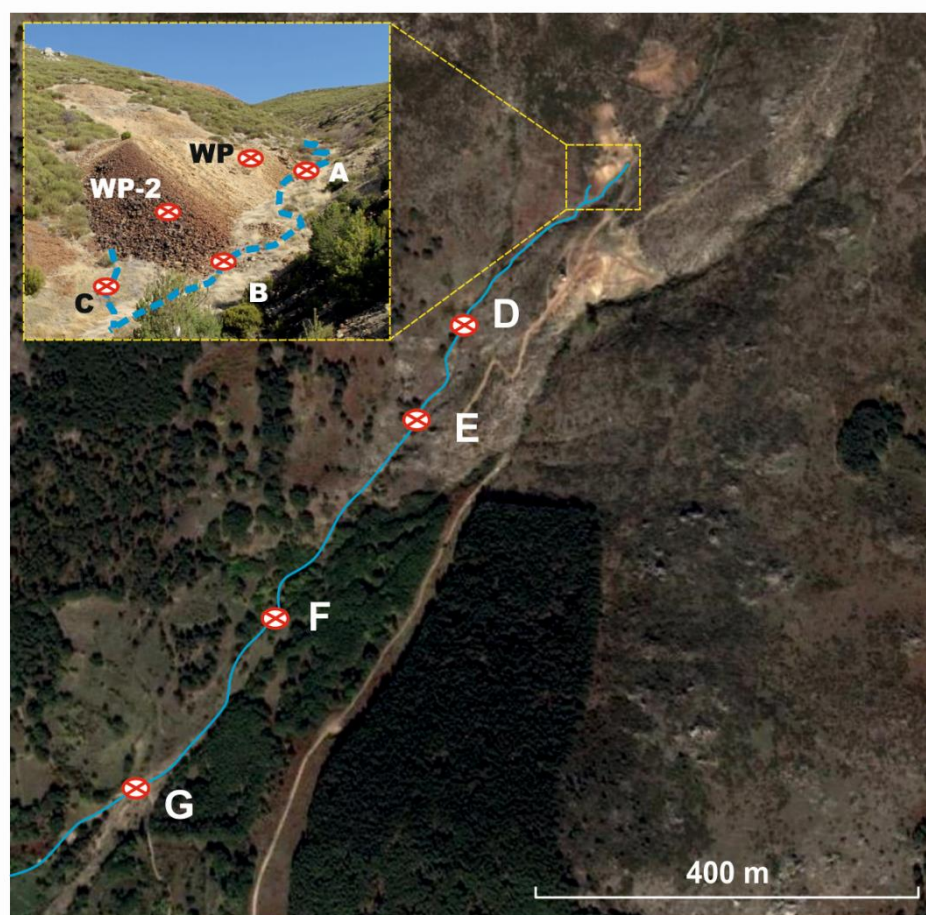


Figura A1.4. Localización de los puntos de muestreo estudiados en el cauce del arroyo de la mina Mónica (Imagen tomada de la aplicación Google Earth ®).

ANEXO 2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X

La espectroscopía de absorción de rayos X es una de las pocas técnicas disponibles en la actualidad que permiten determinar en una muestra sólida la distribución de especies químicas en las que se encuentra un elemento (especiación química), pudiendo obtener información sobre el estado de oxidación y el entorno molecular de un elemento químico determinado.

La espectroscopía de absorción de rayos X es una técnica compleja, que requiere de una instrumentación muy específica solo disponible en instalaciones sincrotrón, a las cuales solamente se puede acceder a través de propuestas competitivas valoradas por comités científicos. Al mismo tiempo es imprescindible aplicar un procedimiento elaborado y sistemático de tratamiento de los datos. En este anexo se pretenden aclarar estos dos aspectos, haciendo especial hincapié en el análisis de los espectros obtenidos para obtener resultados de interés geoquímico.

A2.1. Fundamentos de la técnica

Los principios de la espectroscopía XAS han sido descritos en profundidad por numerosos autores [53, 54, 257-262] y están basados en las interacciones de los rayos X con la materia. La propiedad física medida por XAS es el coeficiente de absorción de rayos X, $\mu(E)$, que describe la intensidad de la radiación absorbida en función de dicha radiación. Generalmente $\mu(E)$ disminuye ligeramente cuando se aumenta la energía del haz (en una relación aproximada de $1/E^3$); sin embargo, al alcanzar determinadas energías características de cada átomo, se producen repentinos incrementos denominados máximos de absorción de rayos X. Todos los átomos poseen orbitales moleculares ocupados (o parcialmente ocupados) por electrones. Estos electrones son susceptibles de ser excitados por fuentes de radiación externa, especialmente aquellos que se encuentran ubicados en los orbitales ocupados de mayor energía (HOMO). La energía necesaria para excitar dichos electrones varía enormemente dependiendo de la naturaleza y del número de protones del átomo.

El proceso de absorción se lleva a cabo mediante el empleo de rayos X de elevada energía generada en sincrotrones. Los fotoelectrones liberados se recogen en forma de espectros individuales y se analizan posteriormente para determinar el entorno químico del elemento objeto de estudio.

A2.1.1. Transiciones electrónicas

El estado de energía de un electrón se define por sus números cuánticos: el principal ($n = 1, 2, \dots$), el azimutal ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$), el momento angular total ($j = l + s$) y el espín ($s = +1/2$ ó $-1/2$). Los números cuánticos principales, n , definen la esfera electrónica del elemento que se denominan alternativamente como K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), etc... Los números cuánticos azimutales corresponden a las letras s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), y se emplean para definir la sub-esfera del electrón. Las transiciones electrónicas provocadas por la absorción de rayos X están restringidas por la necesidad de conservar el momento angular total. Esta norma implica que las transiciones puedan ocurrir solamente entre estados energéticos que difieran solo en una unidad del número cuántico azimutal (± 1).

Dentro de cada elemento químico pueden registrarse diferentes espectros de absorción según varíe la energía de la radiación aplicada. Esto genera más de un máximo de energía para cada átomo, correspondiente a las distintas transiciones electrónicas del elemento, tal y como se muestran en la Figura A2.1.

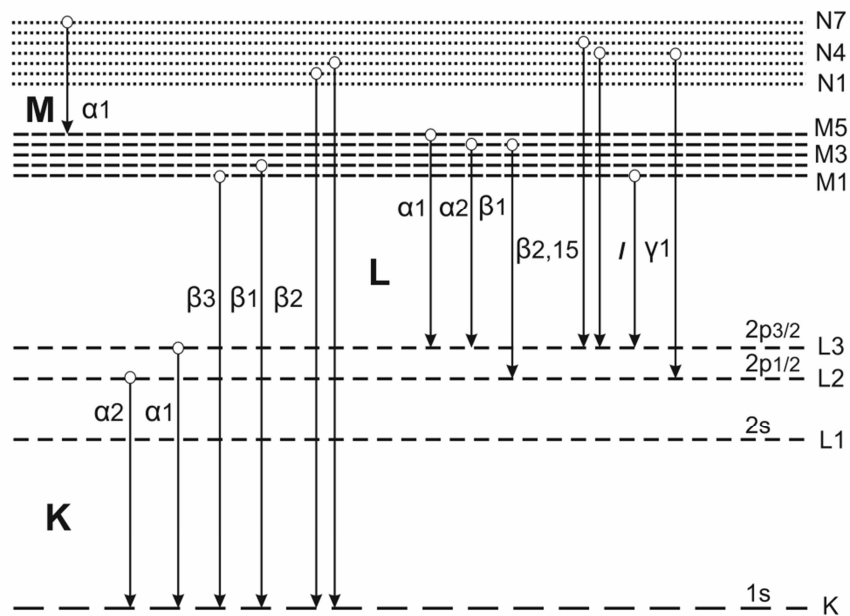


Figura A2.1. Transiciones electrónicas generadas por espectroscopía XAS, determinadas gracias al programa hephaestus (Demeter software, [112])

En la medición de arsénico por XAS, por ejemplo, se suele determinar la transición $K\alpha_1$ por ser una de las más sensibles. Lo mismo sucede con el hierro, para el cual también se registra la transición $K\alpha_1$. Sin embargo, para la determinación de talio se registra la transición $L\beta_1$ debido a la interferencia de la transición $K\alpha_1$ del arsénico con la transición $K\alpha_1$ del talio.

A2.2. Instrumentación

La radiación sincrotrón es una radiación de alta energía generada por partículas cargadas que son aceleradas a elevadas velocidades en un sincrotrón. Las partículas cargadas, habitualmente electrones, son forzadas a seguir una trayectoria curva mediante la aplicación de campos electromagnéticos y se mantienen a velocidades cercanas a las de la luz (con energías de varios Giga-electronvoltios) durante horas en un 'anillo de almacenamiento'

De manera general, un sincrotrón consta de un anillo interior donde se aceleran las partículas, el anillo de almacenamiento exterior de mayor tamaño que mantiene las partículas en movimiento, y diferentes 'hutches' de medida (denominados también "*beamlines*") en donde se lleva a cabo el procedimiento experimental (Figura A2.2). La instrumentación contenida en cada *beamline* puede variar dependiendo de la finalidad del mismo: espectroscopía de absorción de rayos X, difracción de rayos X, espectromicroscopía electrónica, microtomografía de rayos X, etc... En el caso de la espectroscopía de absorción de rayos X la instrumentación necesaria se compone de: i) sistemas ópticos (monocromador y rendijas) y ii) detectores (de ionización o de fluorescencia).



Figura A2.2. Esquema de un sincrotrón

A2.2.1. Sistema óptico

El sistema óptico del *beamline* permite modificar el perfil de la radiación sincrotrón incidente hasta las condiciones deseadas, manteniendo las condiciones del haz constantes durante todo el experimento.

A2.2.1.1. Rendijas

Las rendijas son empleadas para establecer el tamaño deseado del haz de radiación sincrotrón. Estas rendijas son paneles metálicos que pueden abrirse y cerrarse tanto vertical como horizontalmente, con amplitudes que oscilan entre 0.2-1 mm y los pocos centímetros. Las rendijas suelen estar colocadas justo antes del monocromador, pero algunos *beamlines* tienen un segundo juego de rendijas colocado después del monocromador para definir perfectamente el perfil del haz.

A2.2.1.2. Monocromador

El monocromador se emplea con el objetivo de seleccionar y focalizar la energía de la radiación sincrotrón que incide en la muestra. Consiste en dos cristales paralelos capaces de rotar su ángulo θ respecto al haz incidente, focalizando de esta forma la energía de la radiación sincrotrón. Dichos cristales están generalmente compuestos por silicio, debido a la gran calidad de sus cristales junto con sus buenas propiedades térmicas y de difracción. Según el plano de difracción por el cual hayan sido cortados los cristales obtendremos los diferentes

monocromadores empleados: Si 111, Si 220, Si 311, Si 400, etc. Tan solo aquella radiación que satisfaga la ley de Bragg ($n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta_B$) serán difractados por el monocromador.

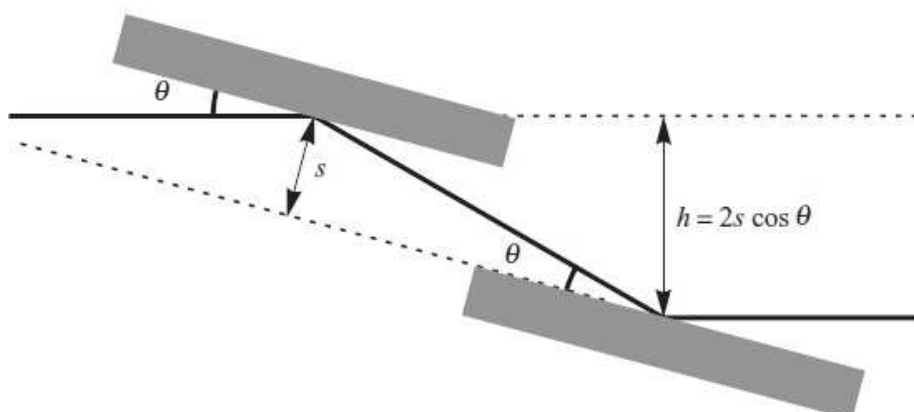


Figura A2.3. Esquema de un monocromador de doble cristal de silicio

El monocromador además cumple otra misión muy importante como es la eliminación de los armónicos del haz, mediante la atenuación (“*detuning*”) del segundo cristal de silicio. Estos armónicos de elevada energía, que en algunos *beamlines* pueden ser eliminados mediante el empleo de espejos, constituyen una heterogeneidad dentro de la radiación sincrotrón que debe ser separada del haz que finalmente incidirá en la muestra problema.

A2.2.2. Detector

Existen numerosos sistemas de detección de la señal en función de la técnica espectroscópica empleada. La espectroscopía XAS es medida generalmente en dos modos: Transmisión y fluorescencia, justificando el empleo de dos tipos de detectores de manera simultánea.

A2.2.2.1. Detector de ionización

El detector de ionización es el más empleado para las medidas espectroscópicas de absorción de rayos X en sincrotrones. Este detector sirve para llevar a cabo medidas por transmisión (midiendo la radiación capaz de atravesar la muestra) y se componen de dos láminas paralelas separadas por un pequeño espacio, relleno de gases por donde pasan los rayos X. Parte de esta radiación

incidente ioniza las partículas gaseosas mientras se aplica un voltaje externo en las láminas paralelas que permite la separación de los iones de estos gases, generando una corriente. El voltaje aplicado debe proporcionar una respuesta lineal en el detector para una intensidad concreta de los rayos X incidentes. De manera general se suele emplear una mezcla de gases inertes (He, N₂, Ar, Kr, etc.) como gases internos del detector, con el objetivo de atenuar entre un 10-20% la intensidad I_0 y entre un 70-80% la intensidad I_1 de los rayos X incidentes. La composición óptima de estos gases depende del elemento a determinar y se puede calcular con el programa *Hephaestus* dentro del paquete de programas *Demeter*, desarrollado por Ravel y Newville [112].

A2.2.2.2. Detector de fluorescencia

La radiación de fluorescencia se cuantifica en un ángulo de 90° con respecto a los rayos X incidentes, posicionando la muestra problema a 45° respecto al detector de fluorescencia. El ángulo de 90° es elegido para reducir al mínimo la radiación residual, generada por la dispersión de los rayos X incidentes [263, 264]. El detector de fluorescencia, también denominado detector de estado sólido, está compuesto por un material semiconductor (generalmente germanio o silicio) que actúa como sensor de fluorescencia. Este material semiconductor está protegido por una delgada ventana de berilio y siempre opera a bajas temperaturas proporcionadas por nitrógeno líquido. Existen detectores multielementales con múltiples detectores más pequeños directamente conectados al material semiconductor. Esto permite obtener ' n ' espectros de fluorescencia diferentes, siendo n el número de detectores disponibles. Este número varía entre los 7 y los 13 detectores en la mayoría de los *beamlines*, aunque también existen detectores multielementales capaces de realizar 32 o incluso 100 medidas simultáneas.



Figura A2.4. Sistema óptico y detectores del beamline 25A del “European Synchrotron Radiation Facility” (ESRF, Grenoble, Francia).

En la actualidad, en la mayoría de los *beamlines* los diferentes parámetros que controlan el sistema óptico y los detectores están perfectamente informatizados, pudiendo variar tantas veces como se desee las condiciones de medida a lo largo de todo el proceso experimental, eligiendo siempre las condiciones optimizadas para cada elemento objeto de estudio.

A2.3. Obtención y tratamiento de datos

Una vez descrito el instrumental empleado, se procede a explicar en este anexo tanto el procedimiento de obtención de espectros como el posterior tratamiento de los datos.

A2.3.1. Calibración

Antes de medir las muestras problema, y al menos una vez por día a lo largo de las medidas experimentales, es necesario medir un patrón de calibración de cada elemento a determinar, con el objetivo de calibrar la energía del haz incidente y corregir las posibles derivas instrumentales.

La naturaleza del patrón empleado depende del elemento a determinar. En el transcurso de esta Tesis Doctoral se han recogido espectros de absorción de rayos X tanto de arsénico como de hierro. La calibración del arsénico se llevó a cabo diluyendo 1:100 el compuesto de As correspondiente (As(V) – NaH_2AsO_4 , As(III) – NaAsO_2), disponiéndolo en forma de pastilla de 13 mm y midiéndolo posteriormente en transmisión. Para el hierro se empleó una lámina de hierro

metálico, medida también en transmisión. Las energías fueron posteriormente fijadas al salto de absorción teórico de cada especie: As = 11875 eV, Fe = 7125 eV.

A2.3.2. Características de los espectros XAS

El intervalo de energías recogido en cada espectro es un parámetro importante que debe estar estandarizado con el objetivo de tener señales reproducibles y comparables con las obtenidas en otros sincrotrones. El espectro XAS se puede dividir en cuatro zonas claramente diferenciadas, presentando cada una de ellas un tiempo de adquisición de datos diferente:

- Pre-pico 1: Midiendo desde -150 hasta -50 eV respecto al máximo de absorción del elemento. Registrando cada 5 eV con un tiempo de adquisición de 1 segundo por punto.
- Pre-pico 2: Desde -50 hasta -30 eV respecto del máximo de absorción. Registrando cada 2 eV con un tiempo de adquisición de 1 segundo por punto.
- Máximo de pico (zona de XANES): Desde -30 hasta +30 eV del máximo de absorción. Registrando cada 0.5 eV con un tiempo de adquisición de 1 segundo por punto.
- Post-pico: (zona de EXAFS): En esta zona del espectro, se define una longitud en función de la distancia de coordinación al átomo estudiado (k) medida en armstrongs (\AA). Hasta un k máximo de 12-14 \AA (dependiendo de la calidad del espectro), registrando cada 0.05 k con un tiempo de adquisición de $(0.44 \cdot k)$ segundos por punto. En este caso se trata de una adquisición en gradiente, donde se registra durante más tiempo cada punto conforme nos alejamos del máximo de pico, con el objetivo de definir lo mejor posible las oscilaciones observadas.

En el caso de que solo sea necesaria la adquisición de espectros XANES (tanto si solo interesa conocer el estado de oxidación del elemento como si el espectro es muy ruidoso en la zona EXAFS), se puede reducir el tiempo de adquisición del espectro anterior midiendo en la zona post-pico con las mismas condiciones del máximo de pico (zona XANES, registrando 0.5 eV con 1 segundo por punto), hasta una energía de 450-550 eV, para poder llevar a cabo una correcta

normalización del mismo. En la Figura A2.5 se muestra un espectro de absorción característico para el arsénico, con los modos habituales de medida en XAS: el XANES y el EXAFS.

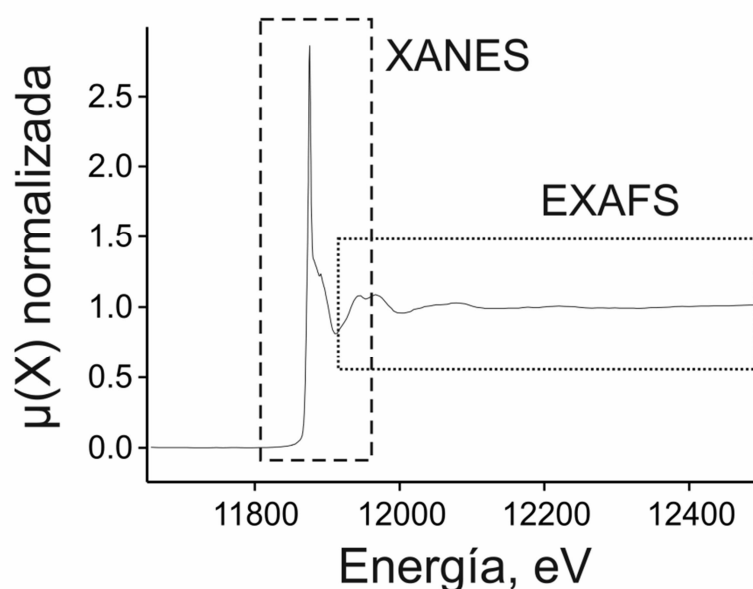


Figura A2.5. Espectro de absorción de rayos X del arsénico en la scorodita $[\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, donde se indican los dos modos de operación: el XANES y el EXAFS, medido experimentalmente en el sincrotrón de Grenoble (Francia).

A2.3.3. Normalización de espectros

Los espectros medidos se normalizaron ajustando los datos del pre-pico entre -100 hasta -50 eV a una ecuación de primer grado y posteriormente dividiéndolos por una ecuación de segundo grado que ajusta los datos entre 100 y 550 eV. Para lo cual se empleó el algoritmo Autobk del programa *Athena* (software *Demeter*, desarrollado por Ravel y Newville [112]), aplicando un $k\text{-weight} = 3$ y con un tipo de ventana de Kaiser-bessel.

La energía límite de salto respecto a la energía base del haz (E_0) y el parámetro que indica la función algorítmica para restar la señal de fondo al espectro ($Rbkg$) dependen del elemento analizado, siendo las siguientes:

- **As:** $E_0 = 11875$ eV, $Rbkg = 0.8$
- **Fe:** $E_0 = 7125$ eV, $Rbkg = 0.9$

En el análisis de muestras por espectroscopía XAS, especialmente si se trata de muestras medioambientales con bajas concentraciones del elemento a determinar, resulta imprescindible la recolección de un número importante de espectros replicados (generalmente entre 10-12 espectros por muestra). Estos espectros se calibran y se normalizan tal y como se ha indicado anteriormente, y posteriormente se promedian con la opción “merge” del programa *Athena*. Estos espectros medios son los que se caracterizan mediante la comparación con compuestos de referencia.

A2.3.4. Comparación de espectros con estándares

La espectroscopía XAS es una técnica muy útil para la determinación del entorno molecular de metales y metaloides en muestras del suelo, permitiendo averiguar la mineralogía concreta de la zona estudiada. Una vez normalizados y promediados los espectros de las muestras problema, se pretende obtener la especiación de los elementos de interés a través de la comparación con estándares de similar naturaleza. Estos estándares pueden incluir especies minerales bien caracterizadas, fases absorbidas sobre diferentes matrices, o especies en disolución que contengan el elemento estudiado en un estado de oxidación perfectamente definido. El estándar ideal para XAS es aquel encaja perfectamente con todos los aspectos químicos con la muestra. Sin embargo, disponer de este tipo de estándares en el análisis de muestras naturales es generalmente bastante complicado.

El procedimiento seguido para la caracterización de las muestras es el siguiente. Primero se comparan los espectros promedio por la parte XANES con la biblioteca completa de estándares disponible para cada elemento (Tabla A2.1). Esto se lleva a cabo con la opción “linear combination fitting” (LCF) de *Athena* comparando entre los -20 y los 60 eV. Posteriormente y sobre la base de este análisis previo, se eligen los 8-10 estándares que mejor encajen con la muestra problema y se realiza el mismo procedimiento de ajuste (LCF) de la parte EXAFS del espectro entre 2 y 9.5-12.5 k según la calidad de los mismos. Comenzando con la mejor combinación lineal de un solo componente, el número de componentes combinados al mismo tiempo se va incrementando hasta que la mejora en el sumatorio normalizado del cuadrado de los residuales ($NSSR = \sum (data_i - fit_i)^2 / \sum (data_i)^2$) del mejor ajuste sea menor al 10 % en el caso del As, y del 20 % en

el caso del Fe. Complementariamente, el mejor ajuste obtenido al analizar n+1 estándares debe presentar una contribución de cada uno de los componentes $\geq 5\%$ para que sea considerado aceptable. La combinación lineal de estándares (LCF) no se forzó a que la suma total de las contribuciones de las fases minerales consideradas finalmente fuera igual al 100 %, aunque luego los distintos porcentajes obtenidos fueron normalizados a ese porcentaje.

Tabla A2.1. Características de los estándares empleados como compuestos de referencia en la combinación lineal (LCF) de arsénico y de hierro

Estándares de arsénico (As)				
Nombre	Grupo	Tipo	Beamline	Fuente
Escorodita ^a	Arseniato	Natural	BM 4-3, SSRL	Savage y col. [49]
Segnitita ^b	Arseniato	Natural	BM 4-3, SSRL	Savage y col. [49]
Beudantita ^c	Arseniato	Natural	BM 4-3, SSRL	Savage y col. [49]
As(V)- jarosita ^d	Oxisulfato de Fe(III)	Sintético	BM 4-3, SSRL	Savage y col. [49]
As(V)- ferrihidrita ^e	Oxohidróxido de Fe(III)	Sintético	BM 4-3, SSRL	Root y col. [149]
As(V)- goethita ^f	Oxohidróxido de Fe(III)	Sintético	BM 4-3, SSRL	Medido por P. O' Day ^g
As(V)+Fe(III) coprecipitado ^h	Oxohidróxido de Fe(III)	Sintético	BM 4-3, SSRL	Medido por P. O' Day ^g

(.....)

(... continuación ...)

Estándares de hierro (Fe)				
Nombre	Grupo	Tipo	Beamline	Fuente
Escorodita ^a	Óxido	Natural	BM 4-3, SSRL	Savage y col. [49]
Ferrihidrita ^e	Óxido	Sintético	XAS BM, ANKA	Voegelin y col. [265]
Hematita ⁱ	Óxido	Natural	BM 7-3, SSRL	O' Day y col. [113]
Goethita ^f	Óxido	Natural	BM 4-1, SSRL	O' Day y col. [113]
Lepidocrocita ^j	Óxido	Natural	BM 4-1, SSRL	Medido por P. O' Day ^g
Jarosita	Oxisulfato	Sintético	BM 4-3, SSRL	Savage y col. [49]
Plumbo- jarosita ^k	Oxisulfato	Sintético	BM 4-3, SSRL	Savage y col. [49]
Schwert- mannita ^l	Oxisulfato	Sintético	BM 4-1, SSRL	Medido por S. Hayes ^g
Esmeclita ^m	Filosilicato	Natural	BM 2-3, SSRL	O' Day y col. [113]
Ilita ⁿ	Filosilicato	Natural	BM 2-3, SSRL	O' Day y col. [113]
Nontronita ^o	Filosilicato	Natural	XAS BM, ANKA	Gorski y col. [266]

^a Escorodita [FeAsO₄·2H₂O]^b Segnitita [PbFe₃H(AsO₄)₂(OH)₆]^c Beudantita [PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆]^d Arsénico (V) absorbido sobre jarosita [KFe₃(OH)₆(SO₄)₂]^e Arsénico (V) absorbido sobre ferrihidrita [Fe₅O₈H·4H₂O]^f Arsénico (V) absorbido sobre goethita [α-FeO(OH)]^g Medido experimentalmente por el científico indicado en la tabla, pero sin haber sido publicado todavía en ningún artículo científico^h Arseniato de Fe(III) medido experimentalmente por P. O' Dayⁱ Hematita [α-Fe₂O₃]^j Lepidocrocita [γ-FeO(OH)]

^k *Plumbo-jarosita* $[PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$

^l *Schwertmannita* $[Fe_8O_8(OH)_6(SO_4) \cdot nH_2O]$

^m *Esmectita* $[Ca_{0.17}(Al, Fe, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$

ⁿ *Ilita* $[(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, H_2O]]$

^o *Nontronita* $[(CaO_{0.5}, Na)_{0.3}Fe_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$

A2.3.5. Confirmación de compuestos mayoritarios: Ajuste esfera a esfera

En el supuesto de que un sólo compuesto resulte el mayoritario tras realizar los análisis de LCF es posible realizar una identificación más profunda del compuesto en cuestión, mediante un procedimiento más complejo denominado ajuste esfera a esfera (“Shell-by-shell”) o simplemente “Shell fitting”. Para llevar a cabo este análisis de espectros EXAFS se emplea el programa *FEFF 8.2* desarrollado por Akundinov y col. [147] que es capaz de calcular las dispersiones electrónicas teóricas tanto simples (incluyendo tan solo dos transiciones) como múltiples (incluyendo tres o más transiciones). Estas transiciones se conocen como “*paths*” y sirven posteriormente como modelo de ajuste empleando la aproximación esfera a esfera (“*Shell-by-shell fitting*”). Este ajuste se lleva a cabo por comparación de estos *paths* con los espectros EXAFS de las muestras problema mediante el programa Artemis (software *Demeter*, desarrollado por Ravel y Newville [112]). A través de este procedimiento, se consigue obtener información estructural más completa del elemento estudiado, calculando las principales distancias de enlace y las esferas de coordinación del mismo.

En el caso del arsénico contenido en muestras de suelo mayoritariamente compuestas por aluminosilicatos y/o óxidos de hierro, los *paths* más representativos son los dos simples (*SS 1*, As-O tetraédrico y *SS 2*, As-Fe) así como el *path* de dispersión múltiple triangular As-O-O (*MS 2-1*) (Figura A2.6). Mientras el parámetro de coordinación (en inglés, “*degeneracy*”) se mantiene fijo a 12 en el *path* múltiple, la longitud media del *path* se expresa en función del *path* simple As-O, estando establecido en $1.8165 (= 1 + \sqrt{2/3})$ veces la longitud media de dicho *path* simple. El parámetro Debye-Waller (σ^2) de este *path* múltiple se estableció con el mismo valor del parámetro σ^2 del *path* simple As-O. Asumiendo que las longitudes As-O y O-As del *path* múltiple triangular As-O-O no están correlacionadas, sus contribuciones al σ^2 serían la mitad del *path* simple As-O. Sin

embargo, debido a que la interacción O-O también contribuye al σ^2 del *path* múltiple, es correcto fijar el σ^2 del *path* múltiple As-O-O al mismo valor que el σ^2 del *path* simple As-O [180, 186, 267].

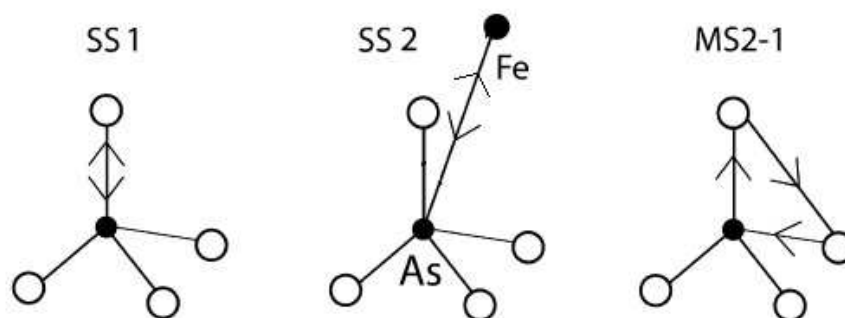


Figura A2.6. Representación de los *paths* de dispersión simple (SS) y múltiple (MS) más importantes en el tetraedro $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$ (modificada de Manceau y col. [267])

Para el análisis de Fe en estas mismas muestras del suelo y de manera alternativa, se tienen en cuenta los *paths* simples Fe-O octaédrico y Fe-As, junto con un *path* múltiple triangular Fe-O-O (*degeneracy* = 24). En este caso la longitud media del *path* múltiple se establece como 1.7071 ($= 1 + \sqrt{2/2}$) veces la longitud media del *path* simple Fe-O, mientras el parámetro σ^2 se define con el mismo valor tanto para el *path* simple como para el múltiple [265].

ANEXO 3. FRACCIONAMIENTO EN FLUJO POR CAMPO DE FLUJO ASIMÉTRICO

El fraccionamiento en flujo por campo de flujo (FFF) es una familia de técnicas de separación que permite la separación de nano y micropartículas mediante la aplicación de un campo externo aplicado de forma perpendicular al flujo laminar que circula por el canal de separación. En función de la naturaleza del campo externo aplicado se diferencian las distintas subtécnicas de FFF: FFF de flujo (F4), FFF de sedimentación (SdFFF), FFF eléctrico (ElFFF), FFF térmico (ThFFF) y FFF de flujo en fibra hueca (HF5). La sub técnica más empleada a lo largo de esta tesis doctoral, es el fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico (AF4) en donde el campo externo aplicado es un segundo flujo (denominado flujo cruzado o crossflow) que fuerza al analito hacia la base del canal, donde se encuentra una membrana semipermeable colocada sobre un soporte poroso, que permite la circulación de este flujo cruzado.

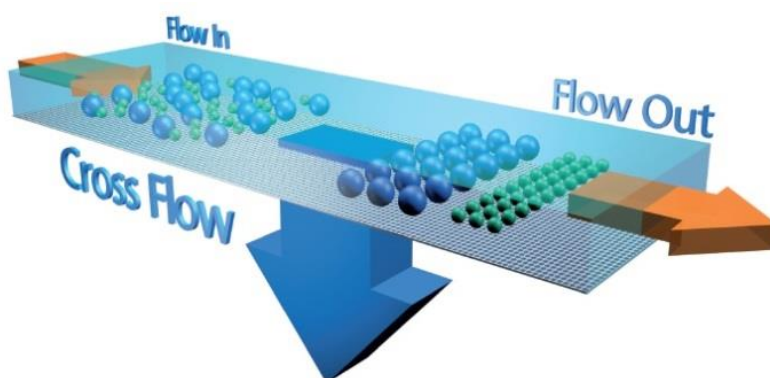


Figura A3.1. Esquema del flujo cruzado aplicado y de la separación de las partículas en el canal de AF4

A3.1. Fundamentos de la técnica

La teoría del fraccionamiento en flujo por campo de flujo fue desarrollada por Giddings y col. [268]. En el canal de fraccionamiento, las partículas se separan en función de su interacción con un flujo cruzado de portador aplicado perpendicularmente a la dirección del flujo normal del canal. Aunque las partículas

tienden a seguir movimientos ‘Brownianos’ en todas las direcciones [75] las poblaciones de partículas que presenten coeficientes de difusión similares formarán lo que se denomina una “nube de equilibrio” de diferente espesor, dependiendo de los coeficientes de difusión de las partículas involucradas y del flujo cruzado externo aplicado.

La separación de las partículas en una muestra dada obtenida por AF4 no está directamente relacionada con el tamaño físico o el peso molecular de las mismas, sino con su comportamiento hidrodinámico en el canal de separación a través de su coeficiente de difusión.

A3.1.1. Modos de operación de la técnica

Dependiendo de la relación entre el tamaño de las partículas y el espesor de la nube de difusión formada como consecuencia del flujo cruzado aplicado, se observan dos modos diferentes de elución: normal o estérica (Figura A1.2).

En el modo de elución normal (también denominado Browniano) la separación ocurre cuando las partículas son suficientemente pequeñas para tener una importante componente browniana. Al alcanzarse el equilibrio entre las dos fuerzas que afectan a las partículas a determinar (campo externo aplicado y difusión), se forma la ya nombrada “nube de equilibrio”, cuyo espesor medio es directamente proporcional al coeficiente de difusión de las partículas. El espesor medio se expresa generalmente en función del parámetro de retención, λ , que es la relación entre el espesor medio de la nube y el espesor del canal, w :

$$\lambda = \frac{V_0 D}{V_c w^2} \quad \text{Ec. A3.1}$$

donde V_0 es el volumen del canal, D el coeficiente de difusión y V_c la velocidad del flujo cruzado.

De manera alternativa, si aplicamos la ley de Stokes ($f = 3 \pi \eta d_h$):

$$\lambda = \frac{k T V_0}{3 \pi \eta V_c w^2 d_H} \quad \text{Ec. A3.2}$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, η la viscosidad dinámica del líquido portador y d_H el diámetro hidrodinámico de la partícula. De este modo el coeficiente de difusión viene determinado por el diámetro

hidrodinámico de manera inversamente proporcional, a través del parámetro de retención λ .

El parámetro de retención λ , se puede relacionar también con la relación de retención ($R = t_0/t_r$, donde t_0 es el tiempo de elución correspondiente al volumen muerto y t_r el tiempo de retención de una sustancia dada) a través de:

$$R = 6 \lambda \coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) - 12 \lambda^2 \quad \text{Ec. A3.3}$$

Esta relación tiene varias aproximaciones, siendo la más habitual para especies muy retenidas ($R < 0.02$): $R = 6 \lambda$, y sustituyendo este parámetro en la ecuación I.2, se puede expresar en función del tiempo de retención:

$$t_r = \frac{\pi \eta V_c w^2 t_0}{3 k T V_0} d_H \quad \text{Ec. A3.4}$$

Por tanto, la separación en AF4 se produce de acuerdo al diámetro hidrodinámico de la especie, de manera que a mayor diámetro, mayor tiempo de retención.

La elución en modo estérico, por otra parte, ocurre cuando las partículas ya no son tan pequeñas en comparación con el espesor de la nube de difusión formada en el canal, estando más influenciadas por el flujo del propio portador. En este caso, la relación entre los parámetros físico-químicos y el coeficiente de retención (R) resulta más compleja y depende de bastantes factores [138], resultando en la elución más temprana de partículas de mayor tamaño frente a las más pequeñas.

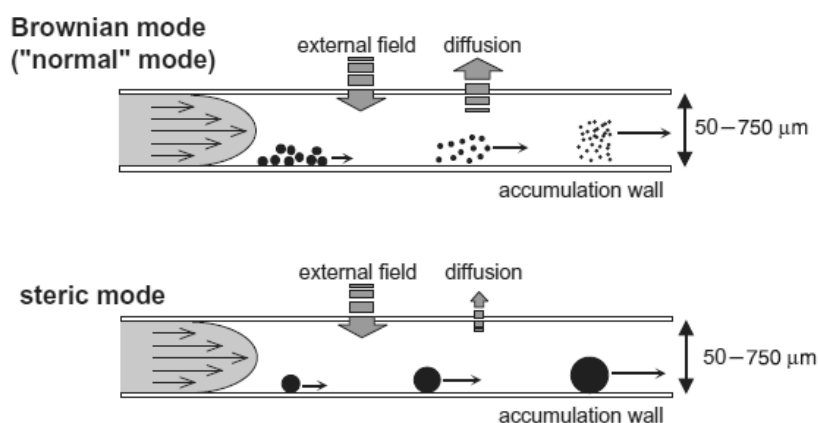


Figura A3.2. Representación de los modos de elución de las partículas en la sección lateral del canal de fraccionamiento [72]

El umbral o límite de diámetro hidrodinámico en el cual se produce el cambio de elución normal a estérica condiciona el tamaño máximo coloidal que se puede determinar por AF4. Si la muestra coloidal a caracterizar presenta partículas que superen este umbral, la difusión es despreciable respecto a la fuerza hidrodinámica, y las partículas mayores eluirían antes que las más pequeñas [269], generando errores en la caracterización de la muestra. Por lo tanto, las muestras coloidales deben ser pre-fraccionadas para evitar que estas partículas grandes coexistan con los coloides en la muestra [126].

A3.2. Instrumentación

El sistema de fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico empleado es el AF2000 (*Postnova Analytics*). El canal de fraccionamiento tiene forma trapezoidal con unas dimensiones de 27.5 cm de longitud, y desde 0.5 hasta 2 cm en anchura. En todas las determinaciones se ha empleado un espaciador de 350 μm . Como pared de acumulación se utilizaron membranas de ultrafiltración de poliéter sulfona (PES) con un tamaño de poro de 1 kDa (*Postnova Analytics*).

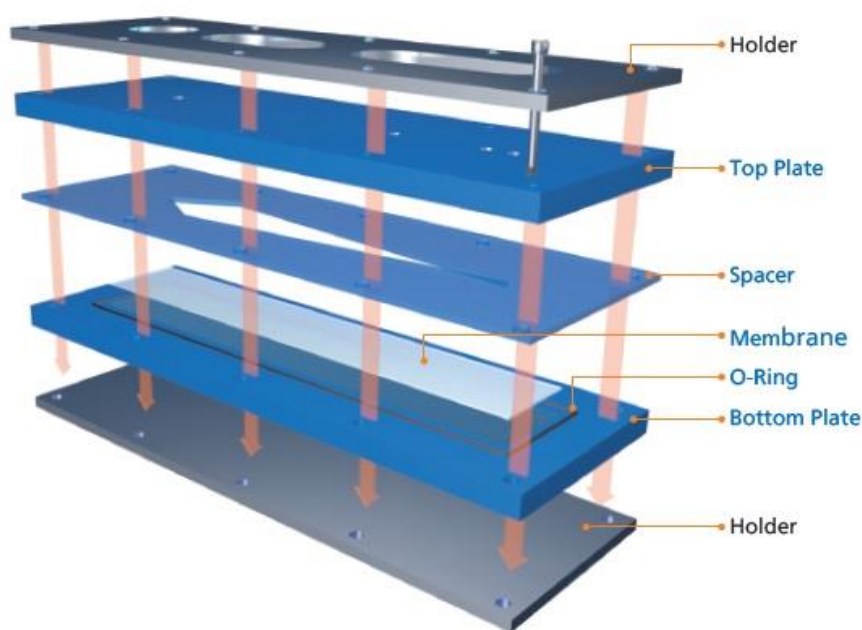


Figura A3.3. Canal de fraccionamiento empleado

A3.2.1. Bombeo e introducción de muestra

El sistema AF4 emplea tres bombas complementarias para la determinación de las muestras: una para introducir el TIP, otra para introducir el FOCUS y un último sistema de bombeo que es el que genera el flujo cruzado. El portador se desgasifica siempre previamente a la introducción del canal para evitar la entrada de burbujas en el canal.

La introducción de las muestras en el canal se lleva a cabo a través de una válvula de 6 vías, en la cual se coloca un bucle de 30 μL . La inyección de este volumen de analito se justifica por los efectos de sobrecarga del canal que presentan las fracciones coloidales dispersables introducidas en el AF4 con el bucle de 100 μL (ver apartado III.2.3.2).

A3.2.2. Detector UV-Visible

La disolución eluída es conducida directamente desde el canal a un espectrofotómetro UV-Visible con detector de matriz de diodos (*Shimadzu*) que permite la determinación de la absorbancia entre 190 nm-520 nm, recogiendo un espectro completo cada 2 segundos.

A3.2.3. Detector ICP-MS

Una de las grandes ventajas que presenta el AF4 es la posibilidad de acoplar el sistema a un plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas (*ELAN DCR-e, Perkin Elmer*) para conseguir la determinación de la concentración multielemental en la muestra problema.

A través de una conexión en forma de "T" el eluyente procedente del canal (0.8 mL min^{-1}) se mezcla con una disolución de estándar interno de Rodio (50 ng mL^{-1} , *Merck*) bombeada a 0.3 mL min^{-1} , para corregir derivas instrumentales. Las muestras se introducen al plasma empleando un nebulizador concéntrico y una cámara ciclónica de spray (*Glass Expansion*). Los parámetros instrumentales y el programa de adquisición de datos empleado en el ICP-MS se pueden ver en la tabla siguiente:

Tabla A3.1. *Condiciones instrumentales y parámetros de adquisición de datos*

Parámetros instrumentales del ICP-MS		
Potencia de radiofrecuencia	1200 W	
Flujo de Argón		
Plasma	15 L min ⁻¹	
Auxiliar	1.2 L min ⁻¹	
Nebulizador	1.0 L min ⁻¹	
Caudal de aspiración de la muestra	1.0 mL min ⁻¹	
Parámetros de adquisición de datos		
Modo de medida	Estándar	Detección individual
Puntos por pico espectral	1	1
Número de barridos	20	1
Tiempo de estancia por isótopo	50 ms	5 ms
Lecturas por replica	1	12000
Tiempo de asentamiento del cuadrupolo	3 ms	3 ms
Tiempo total de adquisición	1 s	60 s

ANEXO 4. OTRAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS EMPLEADAS

En este anexo se describen las técnicas instrumentales que han complementado al XAS, al AF4 y a la SP-ICP-MS durante esta Tesis Doctoral, y que han permitido ampliar el conocimiento existente sobre la naturaleza de las fases coloidales y de los suelos de partida.

A4.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) se sustenta en la ley de Bragg, que relaciona la posición de la red cristalina con los ángulos de interferencia constructiva observados cuando los rayos X son dispersados por un material cristalino. Los haces difractados son observados a distintos ángulos con respecto al haz incidente, cada uno originado a partir de aquellos cristales que estén orientados según la ley de Bragg [270]. Con este fin, se empleó el difractor de rayos-X *PW-1700/00 (Philips)*, que emplea radiación $K\alpha$ del Cu con un filtro de Ni, aplicando una potencia e intensidad fijadas a 40 kV y 40 mA, respectivamente.

Los espectros de rayos-X obtenidos se resolvieron empleando el programa informático XPOWDER. La cuantificación se llevó a cabo por comparación con los estándares de las bases de datos ICDDPDF2 y DIFDATA. Dichos patrones fueron previamente medidos en el mismo equipo desde 3° hasta 65° de 2θ , con una velocidad de exploración de 7°/min y una lectura de 0.5 s/paso.

En la mayoría de las muestras se llevó a cabo la determinación mineralógica de las muestras tamizadas (< 2 mm), así como de la fracción arcilla de las mismas (< 2 μ m), eliminando previamente la materia orgánica y los carbonatos mediante tratamiento con agua oxigenada y acético.

A4.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) modelo XL30 (*FEI INSPECT*) es un microscopio de bajo vacío que permite determinaciones de alta resolución y análisis químicos elementales sobre especies no conductoras. El ESEM permite el estudio de muestras hidratadas en su estado original, al operar a bajo vacío, gracias a la ayuda de sus cuatro detectores independientes: i) detector de campo largo (LFD, Everhart-Thornley) que no es más que un detector secundario de electrones que opera a alto vacío, ii) detector de estado sólido de electrones

dispersados (IRCCD), iii) detector analítico de electrones gaseosos (GAD) y iv) espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) para el análisis químico elemental. El microscopio ESEM viene además acoplado con la sonda MONOCL3 Gatan (*Oxford Instruments*) que permite obtener espectros de catodoluminiscencia (CL), tanto en modo monocromático como pancromático gracias al tubo fotomultiplicador que cubre el rango espectral que va desde los 185 hasta los 850 nm. La posición de las muestras se sitúa 16 mm por debajo del detector de CL. La excitación para medidas catodoluminiscentes se lleva a cabo aplicando un haz de electrones de 30 kV, un dwell-time de 1.5 segundos y un rango espectral de 600 nm con un paso de 1.5 nm, para una determinación total de 7.5 segundos.

A4.3. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) emplea haces de electrones para visualizar estructuras que no son visibles para el microscopio óptico [271]. Se trata de una técnica de microscopía que permite detectar partículas con tamaños mayores de 1 nm.

En este caso se empleó el microscopio electrónico de transmisión modelo JEM-2100 (*JEOL*) con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, *Oxford INCA*). Este equipo presenta un cañón de electrones termoiónico de LaB₆, que opera con un voltaje de aceleración de 200 kV, lo que le permite tener una resolución entre puntos de 0.25 nm.

A4.4. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer está basada en el efecto Mössbauer, es decir, en la emisión y absorción resonante de fotones γ por los núcleos atómicos sin pérdida energética por retroceso. Como consecuencia del principio de indeterminación de Heisenberg, la energía de los fotones emitidos o absorbidos por un núcleo en una transición energética, no posee un único valor sino que viene dada por una distribución de energías descrita por la lorentziana:

$$W(E) = \frac{2}{\pi \Gamma_0} \frac{1}{1 + \left[\frac{2(E-E_0)}{\Gamma_0} \right]^2} \quad \text{Ec. A4.1}$$

donde $E_0=E_e-E_f$ es la energía más probable del fotón y Γ_0 es la anchura de la distribución a media altura, la denominada *anchura natural de línea*, que depende sólo de la vida media τ_0 del estado excitado, E_e ($\Gamma_0 \times \tau_0 = \hbar$).

La conservación de la energía y de la magnitud del movimiento del sistema átomo-fotón implica que, cuando un núcleo perteneciente a un átomo aislado emite un fotón γ , el átomo retroceda con una energía R dada por:

$$R = \frac{E_0^2}{2 m c^2} \quad \text{Ec. A4.2}$$

donde m es la masa del átomo y c la velocidad de la luz.

Para que otro núcleo pueda absorber el fotón emitido la energía involucrada debe ser igual a E_0+R , de modo que el retroceso pueda compensarse. Las líneas de emisión y absorción están separadas por una energía $2R$, por lo que sólo se puede producir solapamiento entre ellas, y por tanto, absorción resonante si $2R \ll \Gamma_0$ [272].

En las transiciones extranucleares esta condición se cumple fácilmente porque, al ser las energías de las transiciones atómicas o moleculares involucradas muy bajas (del orden de eV), la energía del retroceso es despreciable en comparación con la anchura natural de línea. En las transiciones nucleares, la energía de retroceso es del orden de 10^6 veces mayor que la anchura natural de línea, por lo que el retroceso nuclear origina un fuerte desplazamiento de la banda de emisión respecto de la de absorción desapareciendo así la posibilidad de resonancia, tal y como se puede observar en la Figura A4.1.

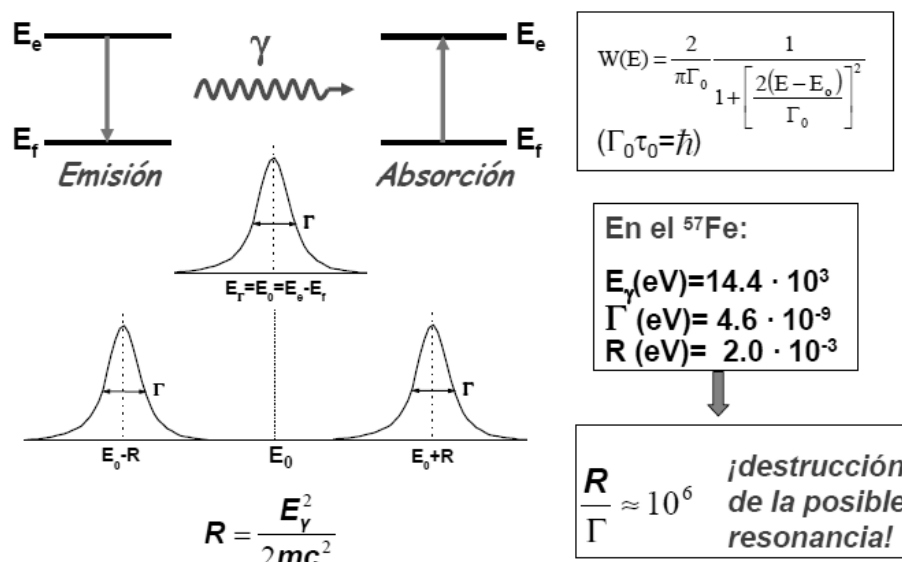


Figura A4.1. Esquema de la absorción resonante nuclear

Esta técnica está especialmente indicada para la determinación del estado de oxidación del hierro (Fe) en muestras minerales de suelo. La aplicación complementaria de la espectroscopía Mössbauer junto con la espectroscopía XAS permite obtener una información crucial en el análisis de la especiación en fase sólida de hierro, tanto en muestras de suelo, como en muestras coloidales, aspecto de especial relevancia en el estudio del transporte coloidal de elementos tóxicos.

ANEXO 5. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS

En este anexo se describen los métodos de análisis indicados en los capítulos experimentales de la Tesis Doctoral.

A5.1. Propiedades físico-químicas del suelo

A5.1.1. Medida del pH y conductividad

El pH y la conductividad de la muestra se midieron después de lixiviar la muestra de suelo con agua ultrapura (18 M Ω cm, *MilliQ+*, *Millipore Corp.*) en una proporción 1:10. Para ello se empleó un pH-metro modelo 920 A⁺ (*Thermo Orion*) y un conductímetro modelo 125 A (*Thermo Orion*).

A5.1.2. Textura

El análisis de la textura sobre las muestras del suelo se realizó siguiendo el método de la pipeta [104], mediante el cual las muestras se clasifican según la proporción de las tres fracciones de tamaño fundamentales en cada suelo: arena (0.05-2 mm), limo (0.002-0.05 mm) y arcilla (< 0.002 mm).

Este método consiste en la desagregación de la parte mineral del suelo según el diámetro de partida. El procedimiento se aplica en la fracción del suelo < 2 mm previamente tratada con agua oxigenada hasta la eliminación total de la materia orgánica. Para la obtención de la fracción arena, se somete el suelo a dispersión durante 7 horas de agitación con 10 mL de metafosfato de sodio y posteriormente se tamiza de nuevo la muestra sobre 0.05 mm. El resto de muestra se lleva a un volumen de 1 L, introduciendo 25 mL de la misma en un cilindro de sedimentación. Según la profundidad de la alícuota y conociendo la ley de Stokes, se calcula el porcentaje de fracción limo, pudiéndose averiguar posteriormente el porcentaje de fracción arcilla, una vez calculada la proporción de arena y limo.

A5.1.3. Bases y aluminio intercambiables

La determinación de bases intercambiables (Ca, Mg, Na, K) se fundamenta en el equilibrio que se establece entre una solución extractora de acetato de amonio (1 N a pH=7) y la muestra del suelo donde se efectúa este intercambio. Los cationes Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺ se determinan posteriormente por espectrometría de absorción atómica [106].

El catión Al^{3+} se extrae del suelo con una solución neutra de KCl (1 M). Posteriormente se titulan 25 mL de la disolución con NaOH 0.1 N, para llevar a cabo el cálculo de los centimoles de carga ($\text{cmol}(+)$) de Al intercambiables [107].

A5.1.4. Carbono orgánico

El carbono orgánico total (TOC) de las muestras se determina por el método de oxidación húmeda (wet digestion), mediante la adición de dicromato de potasio (en exceso) en medio sulfúrico (concentrado) a temperatura elevada (110-130°C). El contenido en carbono se obtiene posteriormente mediante la lectura espectrofotométrica de la disolución resultante [105].

A5.2. Cuantificación de los elementos traza

Las cuantificaciones elementales de las muestras problema se llevaron a cabo siguiendo dos procedimientos diferentes:

- Digestión pseudototal + determinación ICP-OES:

Se pesan 0.5 gramos de muestra molida en un recipiente de teflón especialmente diseñado para ataque por microondas. Posteriormente se adicionan 10 mL de agua regia (HNO_3/HCl , relación molar 1:3) y se lleva a cabo la digestión asistida por microondas (25 min en rampa, 200 °C, *microondas Ethos 1, Milestone*). Una vez atacada la muestra, se deja enfriar y se filtra a través de membranas de 0.45 μm . Dicho filtrado se determina por ICP-OES (*iCAP 6500Duo, Thermo Fisher Scientific* o *Iris & Intrepid Radial, Thermo Fisher Scientific*). La determinación pseudo-total no digiere los silicatos o los cuarzos por lo que los elementos estructuralmente asociados a dichos minerales no serán cuantificados [111].

- Digestión total + determinación ICP-MS

Se pesan 0.3 gramos de muestra molida en un recipiente de teflón especialmente diseñado para ataque por microondas. Se añaden 3.5 mL de HCl, 0.75 de HNO_3 y 1.5 mL de HF y se aplica una primera etapa de digestión asistida por microondas (25 min en rampa, 190 °C). Posteriormente se añaden 9 mL de H_3BO_3 al 5% y se aplica una segunda etapa de digestión por microondas (10 min en rampa, 200 °C). La determinación elemental se lleva a cabo por ICP-MS (*ELAN DRC-e, Perkin Elmer*). En este caso si se cuantifican todos los elementos, incluso los asociados a silicatos o cuarzos.

Dependiendo del rango de concentraciones de los elementos de interés se llevó a cabo una de las determinaciones previamente indicadas, siendo evidente la mayor sensibilidad del ICP-MS en las muestras menos contaminadas. Todos los reactivos empleados fueron de calidad 'para análisis' o superior, utilizándose agua ultrapura en todas las diluciones y/o disoluciones necesarias. Para todas las cuantificaciones por ICP-OES/MS se midieron las curvas de calibrado antes y después de cada tanda de determinaciones. Los patrones de calibración de cada elemento de interés cubrían el rango de concentraciones esperado en las muestras y se prepararon en la misma matriz que las disoluciones de extracción. Se midieron blancos durante todas las determinaciones tanto para calcular los límites de detección y cuantificación correspondientes, como para corregir los efectos de fondo y las posibles derivas instrumentales.

A5.3. Extracción química secuencial de elementos tóxicos

La extracción química secuencial permite llevar a cabo el fraccionamiento de un elemento asociándolo a distintas fracciones/fases minerales del suelo. En nuestro caso se emplearon dos esquemas diferentes de extracción química secuencial: i) el procedimiento SEP con el objetivo de determinar el fraccionamiento de As y Fe en fase sólida, y i) un procedimiento de extracción química secuencial de tres etapas especialmente indicado para fraccionar las fases de Tl.

A5.3.1. Procedimiento SEP

El procedimiento SEP consiste en un conjunto de extracciones químicas secuenciales que permite asociar un elemento hasta a cinco fracciones o fases minerales. Este procedimiento SEP fue descrito por Root y col. [108], modificado del propuesto por Pickering [109] y por Keon y col. [110]. Se adicionan 400 mg de la muestra de suelo molida en tubos falcon de 50 mL de capacidad previamente lavados con ácido nítrico al 10%. La muestra sólida se trata secuencialmente con cada una de las disoluciones extractantes indicadas en la Tabla A5.1 (adicionando 40 mL de disolución). Al final de cada una de las etapas, las suspensiones se centrifugan ($\omega = 11000 \cdot g$, $t = 25$ min) y el sobrenadante se decanta y se filtra a través de membranas de nylon de $0.45 \mu m$ de diámetro. Entre cada una de las

etapas de extracción, el sedimento se lava con 10 mL de agua ultrapura ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), se agita durante 15 min y posteriormente se centrifuga de nuevo, descartando el agua de limpieza. El filtrado de cada una de las etapas de extracción secuencial se cuantifica por ICP-OES, descartándose el agua de limpieza. Complementariamente, el sedimento remanente al finalizar las cinco etapas de extracción secuencial se deja secar al aire y se lleva a disolución total mediante digestión ácida asistida por microondas y posteriormente se realiza la determinación ICP-OES (tal y como se describe en el apartado anterior) de los elementos estudiados.

Tabla A5.1. *Etapas de la extracción secuencial (SEP) propuesta para el As y el Fe ^a*

Etapas	Extractante	Conc. (M)	Fase mineral extraída	Referencia
I	MgCl ₂	1	As biodisponible e intercambiable	
II	NaH ₂ PO ₄	1	Complejos fuertemente asociados	Welch y Lico [273]
III	HCl	1	Oxohidróxidos de Fe amorfos, carbonatos y sulfuros volátiles	Wallmann y col. [274]
IV	C ₂ H ₈ N ₂ O ₄ + C ₂ H ₂ O ₄ + TiO ₂ +	0.2	Oxohidróxidos de Fe débilmente cristalinos	Schwertmann [275]
V	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ + NaHCO ₃	0.05	As coprecipitado con oxohidróxidos de Fe cristalinos	Ryan y Gschwend [276]; Tessier y col. [277]

^a Procedimiento inicialmente descrito por Pickering [109] y Keon y col. [110], posteriormente modificado por Root y col. [108]

A5.3.2. Procedimiento para fraccionar el talio del suelo

El procedimiento de extracciones químicas secuenciales propuesto es el anteriormente conocido como BCR (Programa Internacional de Medida de Estándares [232]). Las fases minerales consideradas por este procedimiento fueron inicialmente descritas por Yang y col. [233], y modificadas por nuestro grupo de trabajo como sigue (Tabla A5.2): (FI) fracción extraída con ácido acético 0.01 M correspondiente a la fracción de Tl soluble o débilmente retenida, (FII) fracción extraída con hidroxilamina hidrocloreto 0.1 M a pH 2, capaz de extraer el Tl presente en oxohidróxidos de Al, Fe y/o Mn ligeramente cristalinos y (FIII) fracción atacada con 30% de peróxido de hidrógeno y posterior extracción con acetato amónico 1 M, que libera el Tl asociado a la materia orgánica y a los sulfuros. La

fracción residual (R) también se analiza para obtener la concentración de Tl remanente mediante digestión total asistida por microondas más determinación ICP-MS como se indicó en el apartado A5.2.

Tabla A5.2. *Etapas del procedimiento propuesto para el fraccionamiento de Tl^a*

Etapas	Fase de Tl extraída	Condiciones
FI	Intercambiable, carbonatos e hidróxidos	20 mL HOAc (0.11 M, pH 2.8), 25 °C, 16 h de agitación continuada
FII	Fe/Al/Mn oxohidróxidos	20 mL NH ₂ OH·HCl (0.5 M, pH 1.5), 25 °C, 16 h de agitación continuada
FIII	Materia orgánica y sulfuros	5 mL H ₂ O ₂ (30%), 85 °C, 1 h de agitación 20 mL NH ₃ OAc (1.0 M, pH 2), 25 °C, 16 h de agitación continuada
R	Aluminosilicatos y otros minerales cristalizados	HCl:HNO ₃ :HF (3.5:0.75:1.5), H ₃ BO ₃ (5%), digestión asistida por microondas

^a Procedimiento basado en el descrito por Yang y col. [233]. Peso inicial de muestra = 0.5 g.

ANEXO 6. ARTICULOS PUBLICADOS

El trabajo desarrollado a lo largo de esta Tesis Doctoral ha dado lugar a cinco publicaciones científicas y a otros tres manuscritos en distinto estado de escritura:

- Gomez-Gonzalez, M.A., Serrano, S., Laborda, F., Garrido, F.; **2014**, Spread and partitioning of arsenic in soils from a mine waste site in Madrid province (Spain), *Science of the Total Environment* (500-501) 23-33
- Gomez-Gonzalez, M.A., Garcia-Guinea, J., Garrido, F., Townsend, P.D.; Marco, J.F.; **2015**, Thallium and manganese complexes involved in the luminescence emission of potassium-bearing aluminosilicates, *Journal of Luminescence* (159) 197-206
- Serrano, S., Gomez-Gonzalez, M.A., O'Day, P.A., Laborda, F., Bolea, E., Garrido, F.; **2015**, Arsenic speciation in the dispersible colloidal fraction of soils from a mine-impacted creek, *Journal of Hazardous Materials* (286) 30-40
- Gomez-Gonzalez, M.A., Garcia-Guinea, J., Laborda, F., Garrido, F.; **2015**, Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain), *Science of the Total Environment* (536) 268-278
- Gomez-Gonzalez, M.A., Voegelin, A., Garcia-Guinea, J., Bolea, E., Laborda, F., Garrido, F.; **2015**, Colloidal mobilization of arsenic from mining-affected soils by surface runoff, *Chemosphere* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.090>)
- Garcia-Guinea, J., Gomez-Gonzalez, M.A., Garrido, F., Correcher, V., Marco, J.F., Tormo, L.; Luminescence of natural and synthetic silica with accessory thallium, *Submitted to Journal of Luminescence*
- Gomez-Gonzalez, M.A., Laborda, F., Bolea, E., Garcia-Guinea, J., Garrido, F.; Evaluation of a single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry approach for studying the release of colloidal arsenic from environmental samples, *In preparation for Analytical and Bioanalytical Chemistry*

- Gomez-Gonzalez, M.A., Villalobos, M., Marco, J.F., Garcia-Guinea, J., Laborda, F., Bolea, E., Garrido, F.; Colloidal and bulk arsenic contamination in mining-impacted areas: Differences in mobilization and speciation along the stream, *In preparation for Geochimica et Cosmochimica Acta*

El texto completo de los cinco artículos ya publicados se presenta a continuación:



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Spread and partitioning of arsenic in soils from a mine waste site in Madrid province (Spain)

M.A. Gomez-Gonzalez^a, S. Serrano^b, F. Laborda^c, F. Garrido^{a,*}^a National Museum of Natural Sciences, CSIC, Jose Gutierrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain^b Institute of Agrochemistry and Food Technology, CSIC, Catedrático Agustín Escardino 9, 46980 Paterna, Valencia, Spain^c Group of Analytical Spectroscopy and Sensors, Institute of Environmental Sciences, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- A scorodite-rich mining waste at an old smelting factory in Madrid is described.
- Scorodite-rich mining wastes act as an acute point source of As pollution in soils.
- Arsenic extraction and XANES analyses show ferrihydrite as an As scavenger in soils.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2014

Received in revised form 7 July 2014

Accepted 23 August 2014

Available online xxxx

Editor: F.M. Tack

Keywords:

Arsenic

XANES

Scorodite

Point source pollution

Metal soil pollution

ABSTRACT

The formation of scorodite is an important mechanism for the natural attenuation of arsenic in a wide range of environments. It is dumped on site by metallurgical industries to minimize arsenic release. However, the long-term stability of these deposits is unclear. Sequential As extractions and synchrotron-based X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy were used to determine both As and Fe speciation in a small catchment area affected by a scorodite-rich waste pile at an abandoned smelting factory. Our results indicate that this deposit behaves as an acute point source of As and metal pollution and confirms the strong association of As(V) with Fe(III) oxide phases, highlighting the important role of ferrihydrite as an As scavenger in natural systems. In this seasonally variable system, other trapping forms such as jarosite-like minerals also play a role in the attenuation of As. Overall, our results demonstrate that scorodite should not be considered an environmental stable repository for As attenuation when dumped outside because natural rainfall and the resulting runoff drive As dispersion in the environment and indicate the need to monitor and reclaim As-rich mine deposits.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Manufacturing, agricultural and mining activities have the global budget of metal(loid)s at the earth's surface, leading to accumulations that are greater than the natural background and to their spread through leaching and/or runoff, potentially polluting soils and water bodies (Serrano et al., 2009). Currently, mines are typically designed to mitigate their potential environmental impacts, but the extracted mineral deposits of former mines often remain where they were dumped outside after mining activity was stopped (Moreno-Jimenez et al., 2010). Abandoned mine wastes that contain high sulfide concentrations are of particular concern because of the formation of acid mine drainage (AMD), thus becoming an active and harmful point source of As and other metals to the environment. Additionally, the negative

impacts of AMD may persist over time in association with the by-products from the exploitation of polymetallic sulfide deposits, such as waste piles and residues from smelting processes.

Scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite are forms of natural arsenic attenuation that occur in a range of environments and are common precipitates used by metallurgical industries to minimize As release into the environment (Paktunc et al., 2008). The low solubility of scorodite limits the dissolution of As in acid mine-drainage at many mine sites, thus the formation of scorodite is a desired arsenopyrite secondary weathering phase (Flemming et al., 2005). However, Robins (1987, 1988) questioned the long-term stability of all ferric arsenate compounds because of the possible carbonation of the Fe contained within them. In general, both adsorption on clay minerals and scorodite mediation slow down the release of As into the environment, but erosion can induce the transport of As minerals, thus accelerating the mobilization and dispersion of As downstream (Craw et al., 2000). Moreover, incongruent scorodite dissolution is promoted by high pH.

* Corresponding author. Tel.: +34 91 7452500.

E-mail address: fernando.garrido@mn.cn.csic.es (F. Garrido).

Thus, any source of alkalinity, through the addition of liming materials or even simply circum-neutral rainwater, may cause an increase in the rate of As release from scorodite to the soil solution.

Helmhart et al. (2012) studied in the same area, the effect of preferential flow on the spatial distribution and chemical speciation of As, Cu and Zn at a pedon-scale. They found that As was leaching into the subsoil from the surface of a small, dry riverbed that seasonally collects acidic surface runoff from a waste pile mainly composed of scorodite [$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. The authors described the accumulation of As bound to masses of ferrihydrite within macropores in the subsoil underneath the riverbed. Additionally, Cu and Zn were also detected at high concentrations within the subsoil. High concentrations of metal(loid)s within the downstream soils would indicate their continuous remobilization from the waste pile and the potential for their entry into the water system. Further research is required to determine whether natural, intermittent rainfall effectively induces the spread of metal(loid) contamination and to elucidate the mechanisms by which metals are retained within soils. Knowledge of the mechanisms that control the release, mobility, and natural attenuation of contaminants is crucial to minimize the risks and consequences associated with mine wastes (Johnson and Hallberg, 2005; Cheng et al., 2009).

In this paper, we examine the spread of As, Cu and Pb, as well as the speciation of As, both at depth and along a small riverbed that collects surface runoff. The source of metal(loid) contamination is a waste pile, rich in scorodite, located at an abandoned mine in Madrid province (Spain). The occurrence of As along the creek system and its transformation to As–Fe oxyhydroxide compounds are presented.

2. Materials and methods

2.1. Experimental site, sample collection and analyses

The experiment was conducted in a shrubland situated in the upper portion of a small sub-catchment of the Guadalix River (Madrid, Spain), which feeds into the Madrid Tertiary Detrital Aquifer. Arsenopyrite [FeAsS] and scorodite [$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] are found in association with the

sulfide-bearing pegmatite outcrops in this area (Recio-Vazquez et al., 2011). The site includes an abandoned smelting factory at which arsenopyrite that was encapsulated in quartz was processed for the extraction of wolfram during the Second World War. The mining wastes, which contain up to 19 g kg^{-1} of As and currently remain where they were dumped on the soil surface (Recio-Vazquez et al., 2011; Helmhart et al., 2012), are subject to erosion and weathering processes (Fig. 1).

Undisturbed soil cores (5 cm in diameter) were collected from the following experimental sampling locations: the arsenic-bearing waste pile (WP) [A site], along the riverbed (RB) of a small stream (~1 m wide) that seasonally collects surface runoff from the WP [B and C sites], the sediment that accumulates downstream in an artificial pond (SP) [D site], and a soil sample from a flat area of land on an adjacent farm that receives the excess runoff that overflows the pond during intense rain events [E site] (Fig. 1). These soil cores served to assess the depth of contamination and the gradient with distance from the point source of metal pollution (WP). Cores were collected to a depth of 60 cm at the waste pile and riverbed sampling locations [A, B and C cores], while a 30 cm deep core was collected from the pond [D core]. Bulk soil samples were collected at the farm from the 0-to-15 cm depth because of the rock content in the shallow farm soil (at sampling point E). All cores and soil samples were transported to the laboratory and sectioned at 15-cm intervals. Each soil section was air-dried, sieved (2-mm mesh), and homogenized prior to analysis. Previous spectroscopic experiments have revealed the absence of Fe(II) or As(III) in the waste pile as well as in the riverbed and soil layers.

Texture was determined by the pipette method after removing soil organic matter (Gee and Bauder, 1982). Soil pH and electrical conductivity were measured in deionized water (1:5 m/m suspension). Total organic carbon (TOC) was determined by wet digestion (Walkley and Black, 1934). Exchangeable bases (Ca, Mg, Na and K) were extracted with 1 M NH_4OAc (at pH 7) (Thomas, 1982), and exchangeable Al was extracted with 1 M KCl (Barnhisel and Bertsch, 1982). The Ca, Mg, Na, K, and Al concentrations in the extracted solutions were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) on a Perkin-Elmer OPTIMA 4300DV. All the chemicals used for

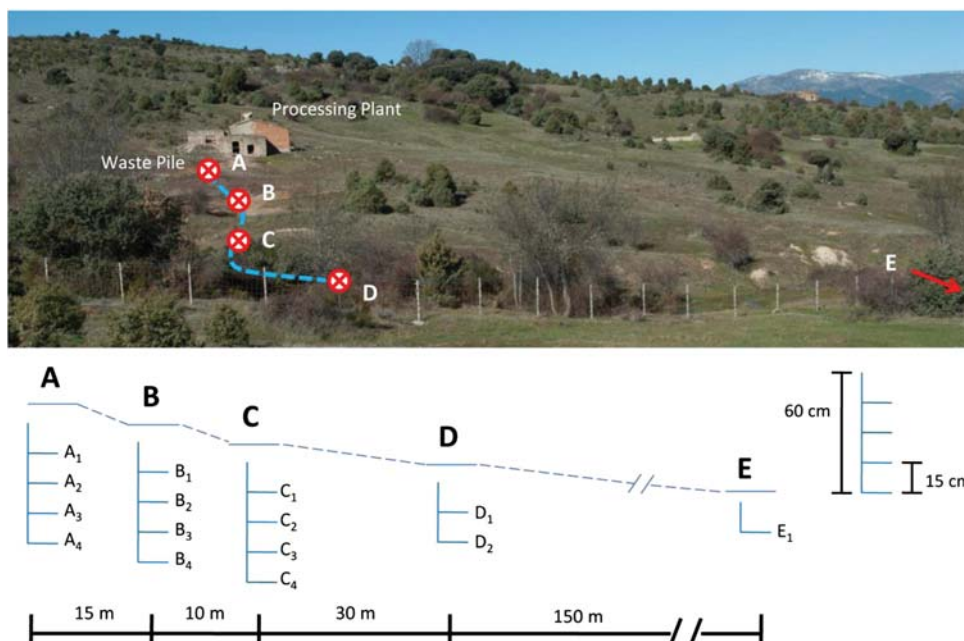


Fig. 1. Location of the study area and the relative positions of the sampling locations.

sample preservation, analysis and reagent preparation were of reagent grade quality or higher. Deionized water (18 MΩ cm, MilliQ+, Millipore Corp.) was used for all solutions and dilutions. For all elemental determinations performed by ICP-OES, calibration curves were run before and after each sample series (20 samples including matrix-matched blanks and in-between calibration checks). The calibration solutions covered the range of concentration in the samples and were prepared in the same matrix as the extracting reagents from certified stock solutions. Sample blanks were analyzed for correction of background effect on instrument response. Trace metal standards were used to assess instrument precision. We calculated metal concentrations in unknown solutions on the basis of the external calibration averaging the concentrations from two repetitions for each experimental replication. Limits of detection were calculated as three standard deviation of the instrument response from 10 repeated analyses of sample matrix-matched blank solutions. The confidence levels provided by the ICP determination were: $\pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$ for As, Fe, Al, Cu, and Pb; and $\pm 50 \text{ mg kg}^{-1}$ for Ca and S.

2.2. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD)

A Zeiss 960 scanning electron microscope (SEM) with an energy dispersive X-ray spectrometer (Link ISIS, Oxford) was used to collect images and perform spot semi-quantitative elemental analyses (detector distance = 100 nm, current = 1.0 nA; beam diameter = 100 nm) of core samples.

The semi-quantitative mineralogical composition of the total ($\leq 2 \text{ mm}$) and fine ($\leq 2 \mu\text{m}$) fractions of the soil samples was determined by powder X-ray diffraction (XRD) with a Philips PW-1710/00 diffractometer using a $\text{CuK}\alpha$ radiation source with a Ni filter and a setting of 40 kV and 40 mA. Samples were carefully milled over a period of 15 min and pressed to produce pellets of powdered aliquots. The XRD data were processed using the XPOWDER software. XRD patterns were obtained by step scanning, from 3° to $65^\circ 2\theta$, with a count for 0.5 s/step, an exploration speed of $7^\circ/\text{min}$, and a 40 kV and 40 mA setting for the X-ray tube. The qualitative search-matching procedure was based on the ICDDPDF2 and the DIFDATA databases.

2.3. Arsenic and iron, sequential extraction procedure (SEP)

Duplicate subsamples from each core section were subjected to the first four extraction steps of the SEP described in Root et al. (2007), and modified from Keon et al. (2001) and Pickering (1981): (1) 1.0 M MgCl_2 ; (2) 1.0 M NaH_2PO_4 ; (3) 1 M HCl; (4) 0.2 M ammonium oxalate and oxalic acid (Table 1). Sample aliquots ($\sim 400 \text{ mg}$) were sequentially treated with each extractant solution (solid:solution = 0.01 by mass). The suspensions were centrifuged (25 min at 11,000 g) and the supernatant was decanted and filtered (0.45 μm nylon membrane filters). Between extractions steps, the sediments were washed with 10 mL of deionized (18 MΩ cm) water and centrifuged, and the supernatant was decanted. The filtrate from each extraction step was analyzed by ICP-OES. In addition, duplicate subsamples were dissolved in aqua regia (Chen and Ma, 2001) and subject to microwave-assisted digestion (Ethos Series 1, Milestone). This digestion procedure does not ensure total dissolution of the samples. Therefore, the resulting concentration

is considered pseudo-total. The solutions from the digestion were filtered and analyzed for Al, Fe, Cu, As and Pb by ICP-OES.

The uncertainty of each variable (As and Fe sequential extraction steps and pseudo-total concentrations) was assessed within cores A, B, and C by performing robust error estimations (jackknife standard errors) using the Stata 12.0 software package. For this purpose, the depth sections were considered as replicates with two repeated measurements (i.e. two independent subsamples for each depth section of the columns). Since two sections could be taken from core D and two bulk samples from point E, repeated measurements were averaged and the range values of the resulting replicates are shown in Table 3 (pseudo-total concentrations) and Fig. 3 (SEP).

2.4. Synchrotron X-ray absorption spectroscopy

Six subsamples (A_1 , A_4 , B_1 , B_3 , D_1 and E_1) of the A, B, D and E samples were analyzed using As and Fe X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES). Ground samples were placed in PEEK holders and sealed with Kapton tape. Both the As and Fe K-edge spectra were collected on the bending-magnet BM25A beamline (SpLine) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (6 GeV, 100 mA, Si(111) monochromator crystals) in the fluorescence mode using a 13-element Ge(Li) solid-state detector at room temperature (RT). The beam energy was calibrated at the beginning and at the end of each sample to the KH_2AsO_4 maximum absorbance at 11,875 eV and to Fe foil (first-edge inflection) at 7112 eV. Between 10 and 22 spectra were collected and averaged for each sample and element. The XANES spectra were analyzed using the Athena program (Ravel and Newville, 2005) for linear least-squares combination fits using a well-characterized reference compound library (O'Day et al., 2004) for Fe. The reference compound spectra for As were obtained from Savage et al. (2005) (scorodite, segnitite [$\text{PbFe}^{3+}_3\text{H}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$] and jarosite [$\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$]), Root et al. (2009) (As(V) sorbed onto ferrihydrite) and O'Day et al. (unpublished) (coprecipitated Fe(III) and arsenate compound). These reference compound spectra were collected in the transmission mode at the Stanford Radiation Synchrotron Lightsource, beam line 4-3, using Si(220) monochromator crystals (vertical beam size = 1 mm). The normalized spectra were fit independently using a fixed-energy scale. For the analysis, the entire library was screened to determine the combinations of reference spectra that best matched the data. From this analysis, a smaller set of compounds that consisted of phyllosilicate and Fe(III) oxide minerals was selected, fit with all combinations of 2 or 3 spectral components, and ranked by their best statistical fits. Finally, tests were performed with the highest-ranking mixture of components to assess the sensitivity of the fit to the number of reference components by treating energy as a variable parameter and changing the spectral fit range. The sum of the reference components was not forced to equal 100%.

3. Results

3.1. Experimental site and soil sample characteristics

The mining waste pile (core A) sample contained scorodite and gypsum as the main mineral constituents and was characterized by a high

Table 1
Sequential chemical extraction (SEP) steps for arsenic and iron.^a

Step	Extractant	Conc. (M)	Target phase extracted	Reference
I	MgCl_2	1	Ion exchange sites; bioavailable	
II	NaH_2PO_4	1	Strongly absorbed complexes	Welch and Lico (1998)
III	HCl	1	Amorphous Fe oxyhydroxides, carbonates and acidic volatile sulfides (AVS)	Wallmann et al. (1993)
IV	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4^b$	0.2	Amorphous and poorly crystalline Fe- and As-oxyhydroxides	Schwertmann (1964)

^a Procedure was modified from Root et al. (2007), Keon et al. (2001) and Pickering (1981).

^b Ammonium oxalate plus oxalic acid.

Table 2

Physical and chemical properties of the soil cores.

Sample	pH	EC ^a μS cm ⁻¹	Ca ²⁺ cmol _c kg ⁻¹	Mg ²⁺	Na	K ⁺	Al ³⁺	ECEC ^b	TOC ^c %	Sand %	Silt	Clay
A	3.3	2330	78.80 ^d	0.04	0.04	0.04	0.08	79.0	0.03	53	–	47
B ₁	4.6	87.6	0.69	0.30	0.72	0.21	0.88	2.81	0.17	71	16	12
B ₃	4.2	139	1.34	0.68	0.93	0.12	3.43	6.50	0.07	32	38	30
C ₁	4.3	93.7	0.68	0.91	1.03	0.18	1.47	4.27	0.24	30	44	26
C ₃	4.3	88.9	0.61	0.82	0.87	0.16	1.46	3.92	0.27	30	46	24
D ₁	6.1	110	3.19	1.05	0.22	0.18	0.21	4.84	0.20	70	18	12
E ₁	6.4	105	1.56	0.45	0.10	0.06	0.81	2.99	0.54	88	3.6	8

^a Electrical conductivity.^b Effective cation exchange capacity as calculated from the sum of exchangeable cations.^c Total organic carbon determined by wet digestion (Walkley and Black, 1934).^d Mean values from duplicate samples. The quantification limits provided by the ICP-OES determinations were: Ca ± 0.016 cmol_c kg⁻¹; K ± 0.002 cmol_c kg⁻¹; Mg ± 0.003 cmol_c kg⁻¹; Na ± 0.009 cmol_c kg⁻¹; Al ± 0.013 cmol_c kg⁻¹.

EC, and low pH and TOC values (Table 2). The sample cores collected along the streambed (cores B and C) presented the same mineralogy, with quartz as the main phase and increasing proportions of muscovite with depth in the subsoil (subsamples B₃ and C₃) underneath the riverbed. The uppermost subsample from core B (B₁) was characterized by a sandy texture, acidic pH, and low OC. Subsamples B₃, C₁ and C₃ were characterized by a loam texture, acidic pH, and an effective cation exchange capacity (ECEC) dominated by exchangeable Al³⁺. The organic C (OC) content was higher in core C than B, resulting from a greater contribution from soils from outside of the stream.

The samples from the sediment pond (D) and the downstream soil (E) had neutral pH values (>6), ECECs dominated by Ca²⁺, and sandy textures. The farm soil (E) had the highest OC content of the samples collected in this study (>0.5%). Quartz, albite and, to a lesser extent, muscovite, illite and kaolinite were the main mineralogical compounds in the D and E samples (Tables 4a and 4b).

3.2. Metal(loid) contents

The pseudo-total concentrations of As, Fe, Al, S, Cu, and Pb are given in Table 3. All the element concentrations were highest in the WP and decreased with increasing distance from the WP along the riverbed, until increasing again in the D and E core samples, except for Al and Pb, whose concentrations were similar to those of riverbed sampling points.

The arsenic and iron concentrations did not vary as a function of depth in the waste pile (core A). The molar As/Fe ratios were greater than 0.5, with a mean of 0.65. These values reflect the very high abundance of scorodite and the large proportion of hematite in the mineralogical composition of the waste material (Tables 4a and 4b). In contrast, the Ca and S concentrations decreased with depth, while the molar Ca/S ratio ranged from 0.94 to 1.34 across all depths, with a mean of 1.12, reflecting the presence of gypsum. Lastly, the Cu and Pb concentrations

Table 3

Pseudo-total element concentrations in soil cores.

Sample ^a	As	Fe	Al	Ca	S	Cu	Pb	Molar ratio ^b	
	mg kg ⁻¹							As/Fe	Ca/S
A ₁	1.57 · 10 ⁴	2.01 · 10 ⁴	1100	1.22 · 10 ⁴	9139	1121	229.5	0.5	1.1
A ₂	1.73 · 10 ⁴	2.07 · 10 ⁴	970	1.42 · 10 ⁴	1.07 · 10 ⁴	1300	337.1	1.0	1.1
A ₃	1.67 · 10 ⁴	1.75 · 10 ⁴	6394	5506	4664	1414	311.5	0.7	1.0
A ₄	1.51 · 10 ⁴	1.75 · 10 ⁴	4145	1.14 · 10 ⁴	6850	1258	687.7	0.6	1.3
Mean ± SE ^c	1.50 · 10 ⁴ ± 1302	1.70 · 10 ⁴ ± 1760	3153 ± 1457	1.08 · 10 ⁴ ± 2088	7829 ± 1565	1274 ± 67	391.5 ± 113	0.7	1.1
B ₁	77.1	1.23 · 10 ⁴	2.53 · 10 ⁴	477.0	176.5	90.1	20.6	0.005	2.2
B ₂	35.9	1.07 · 10 ⁴	2.45 · 10 ⁴	561.3	126.3	81.2	22.0	0.003	3.6
B ₃	34.5	6548	1.59 · 10 ⁴	468.1	88.9	50.5	19.0	0.004	4.2
B ₄	23.8	6457	1.49 · 10 ⁴	614.0	89.2	55.5	14.9	0.003	5.5
Mean ± SE ^c	42.8 ± 13	8980 ± 1636	2.02 · 10 ⁴ ± 3067	530.1 ± 39	120.2 ± 23	69.3 ± 11	19.1 ± 1.7	0.004	3.9
C ₁	36.0	7170	1.64 · 10 ⁴	548.6	98.8	112.5	16.1	0.004	4.4
C ₂	15.8	7996	1.86 · 10 ⁴	379.8	99.1	149.5	16.5	0.001	3.1
C ₃	20.5	6697	1.57 · 10 ⁴	369.1	87.7	139.6	15.0	0.002	3.4
C ₄	16.6	7588	1.82 · 10 ⁴	453.4	90.5	210.3	15.7	0.002	4.0
Mean ± SE ^c	22.2 ± 5.2	7363 ± 311	1.72 · 10 ⁴ ± 780	437.7 ± 46	94.0 ± 3.2	153.0 ± 23	15.8 ± 0.4	0.002	3.7
D ₁	47.2	7423	1.64 · 10 ⁴	882.0	79.0	43.0	17.0		
	49.5	7652	1.67 · 10 ⁴	923.6	101.1	53.0	20.6		
Mean ^d	48.5	7538	1.65 · 10 ⁴	902.8	90.1	48.0	18.8	0.005	8.0
D ₂	75.6	6512	1.20 · 10 ⁴	715.0	42.0	18.0	12.0		
	88.1	6347	1.04 · 10 ⁴	685.0	37.8	24.4	13.4		
Mean ^d	81.9	6429	1.12 · 10 ⁴	700.0	39.9	21.2	12.7	0.009	14.1
E ₁	342.4	1.46 · 10 ⁴	1.30 · 10 ⁴	2564	164.0	40.0	11.0		
	352.4	1.44 · 10 ⁴	1.34 · 10 ⁴	2370	150.6	37.4	14.2		
Mean ^e	347.4	1.45 · 10 ⁴	1.32 · 10 ⁴	2467	157.3	38.7	12.6	0.02	12.5

^a Subsamples from soil cores sectioned at 15 cm-interval depths from the surface.^b Molar ratio between the selected elements.^c The uncertainty of each variable was assessed within cores A, B, and C by performing robust error estimations (jackknife standard errors – SE) using the Stata 12.0 software package. For this purpose, the depth sections were considered as replicates with two repeated measurements (i.e. two independent subsamples for each depth section of the columns).^d Since two sections could be taken from core D, repeated measurements were averaged and the range values of the resulting replicates are shown.^e Since two bulk samples could be taken from point E, repeated measurements were averaged and the range values of the resulting replicates are shown.

Table 4a

Main mineral phases of soil core samples (<2 mm), as determined by XRD analyses.

Sample ^a	Major phases				Minor phases	
A ₁	Scorodite ^b	Gypsum			Hematite	
A ₂	Scorodite	Gypsum			Hematite	
A ₃	Quartz	Hematite	Illite		Scorodite	Gypsum
A ₄	Quartz	Hematite	Illite		Scorodite	Gypsum
B ₁	Illite	Kaolinite	Quartz		Muscovite	
B ₂	Quartz	Muscovite	Albite			
B ₃	Quartz	Muscovite	Albite			
B ₄	Quartz	Muscovite	Albite			
C ₁	Quartz	Muscovite	Albite			
C ₂	Quartz	Muscovite	Albite			
C ₃	Quartz	Muscovite	Albite			
C ₄	Quartz	Muscovite	Albite			
D ₁	Illite	Microcline	Kaolinite	Albite	Quartz	Montmorillonite
D ₂	Illite	Microcline	Kaolinite	Albite	Quartz	Montmorillonite
E ₁	Illite	Albite	Microcline	Quartz	Kaolinite	

^a Subsamples from soil cores at increasing 15 cm-interval depths from the surface.^b Scorodite [FeAsO₄·2H₂O]; Gypsum [CaSO₄·2(H₂O)]; Hematite [Fe₂O₃]; Quartz [SiO₂]; Illite [(K, H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂·(H₂O)]; Kaolinite [Al₂Si₂O₅(OH)₄]; Muscovite [KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH, F)₂]; Albite [NaAlSi₃O₈]; Microcline [KAlSi₃O₈]; Montmorillonite [(Na, Ca)_{0.3}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·n(H₂O)].

remained constant with depth, except for the higher Pb concentration in sample A₄.

Cores taken within the creek (B and C) exhibited similar patterns for the distributions of element concentrations with depth, although the uppermost sample at B contained the greatest concentration of most of the elements analyzed, likely because of its proximity to the WP. Additionally, the mean element concentrations at the B sample location were greater than those at C. The molar As/Fe ratios were close to zero in all cases, while the mean molar Ca/S ratios were 3.9 and 3.6 at both sampling locations (Table 3). Both the Cu and Pb pseudo-total concentrations decreased with depth at B, but remained constant at C.

The element pseudo-total concentrations at the D (sediment pond) and E (downstream soil) sampling locations illustrate an accumulation effect because of their physical positions downstream, which result in element-specific changes in their concentrations. The mean pseudo-total concentrations of As and Ca in core D (65 and 800 mg kg⁻¹, respectively) were 3 and 2 times greater, respectively, than in cores B and C. The other element concentrations of the D samples remained similar to those found in the riverbed cores (B and C), except for Cu; the concentration of Cu in the samples from the sediment pond was lower than that in samples B and C (Table 3). However, the accumulations of elements were even more pronounced in the downstream farm soil (E). Both the As and Fe concentrations increased, while their molar ratio remained low (0.02). Similarly, the Ca and S pseudo-total concentrations had also increased further at sampling point E, reflecting an accumulation of solid materials transported through surface runoff. However, their molar ratio was greater than 12 showing a greater accumulation of Ca relative to S. Lastly, the Pb pseudo-total concentrations remained similar to those determined at the riverbed sampling location (C).

Table 4b

Semi-quantitative mineralogical composition (%) of the clay fraction (≤2 μm) of the superficial samples.

Sample	S ^a %	G	H	Mus	I	K	Q	Mic	A	Mon
A ₁	65	24	7	4						
B ₁					53	30	17			
D ₁					42	12	9	23	10	4
E ₁					38	6	17	16	22	

Maximum errors are 15% for major constituents and 25% for minerals whose concentrations are less than 20%.

^a S: Scorodite; G: Gypsum; H: Hematite; Mus: Muscovite; I: Illite; K: Kaolinite; Q: Quartz; Mic: Microcline; A: Albite; Mon: Montmorillonite.

3.3. Scanning electron microscopy

Fig. 2 shows selected SEM images and EDS of soil particles from subsamples from the riverbed, sediment pond and farm soil (cores C, D, and E, respectively). In all cases, K-rich aluminum-silicate particles with Fe (hydr)oxide coatings are evident, although a fraction of the EDS-determined Fe content may be ascribed to clay minerals (O'Day et al., 2004). In addition, significant amounts of As were frequently found (Fig. 2). Samples from the D and E sampling points contained greater As contents than the samples from the riverbed (B).

3.4. Arsenic and iron sequential extractions

The results for the sequential extractions of the soil cores are presented in Fig. 3. In the samples from core A, As was primarily extracted in step IV (over 75% of the total amount extracted in the four extraction steps at all depths), which targets amorphous and poorly crystalline Fe oxyhydroxides. A small amount of As was extracted in the MgCl₂ and NaH₂PO₄ steps (up to 11% of the total, from both extractions from all depths), which target the exchangeable and ionically bound ions, and the strongly adsorbed ions, respectively. The amount of As associated with amorphous Fe-oxyhydroxides, carbonates and volatile sulfides was only significant in core A, varying from 16% in the surface of the core to 10% at the deepest sampling depth. Hence, more than 80% of the total Fe extracted (from the waste pile core) by the four extraction steps was obtained from the last extraction step (IV), reflecting the Fe contained in amorphous Fe oxyhydroxides.

Along the riverbed (cores B and C, Figs. 1 and 3), more than 75% of the As was removed by the MgCl₂ and NaH₂PO₄ steps, which target loosely and strongly adsorbed As, respectively. The amount extracted by steps III and IV was similar for both the B and C sampling locations, when averaged over the entire soil core, and comprised approximately 20% of the total extracted As. However, in the uppermost section of core B, 11% of the total extracted As was removed by extraction step IV. This percentage decreased to <5% in the deeper core sections. For core C, the amount of As associated with step IV at the 5 cm depth was approximately 7%, while this percentage was approximately 4% at the other depths. The amount of As released by step III, which targets the amorphous Fe-oxyhydroxides, carbonates and volatile sulfides, remained constant across all depths of core C. Iron fractionation exhibited a different solid-phase distribution than As. Approximately 40% (means of 38% and 41% in cores B and C, respectively) of the total Fe extracted by the SEP was removed by step II. Over 25% and 32% of the extracted Fe were removed by steps III and IV, respectively. However, the amount of Fe extracted by the entire SEP was only approximately 25% of the

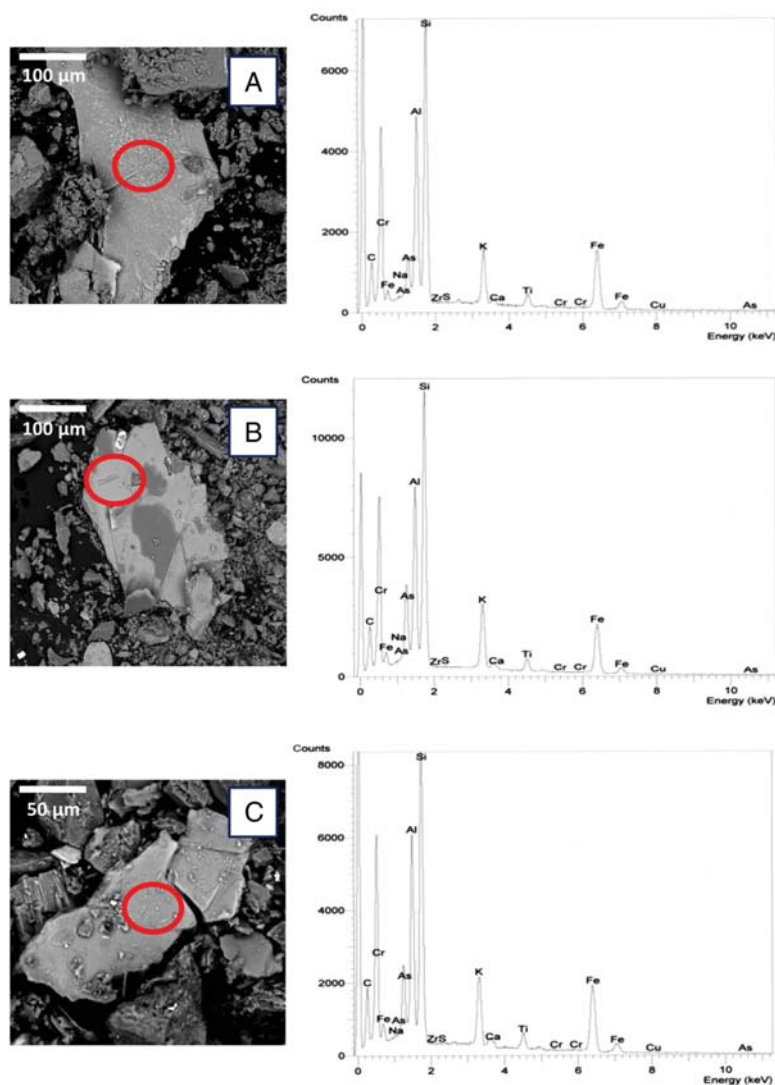


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). (A) B₁ sample with an Fe:As content equal to 7.13 (26.0%/3.65%); (B) D₁ sample with an Fe:As content equal to 2.33 (20.6%/8.81%); (C) E₁ sample with an Fe:As content equal to 3.33 (24.2%/7.27%).

pseudo-total metal content in both the B and C cores at all the analyzed depths.

The As distribution among the nominal solid-phase fractions of the SEP at sampling points D and E differed from that of the riverbed samples. At both depths of core D (downstream sediment pond), more than 55% of the total extracted As was removed by step II, which targets strongly adsorbed ions. Additionally, the amount associated with amorphous and poorly crystalline Fe oxyhydroxides (step IV) was, on average, approximately 30%. No As was removed by the HCl extraction (step III), and approximately 10% of the total amount of As extracted by the SEP was associated with ionically bound ions (step I). In addition, 40% and 50% of the pseudo-total As content were not removed by the SEP at the 5 and 20 cm depths, respectively (D₁ and D₂ samples).

The Fe extracted from samples from core D was primarily removed by step II, accounting for more than 55% of the total amount of Fe removed by the SEP. The amount of Fe extracted in steps I and III

accounted for approximately 22% and 12%, respectively, at both depths. The total amount of Fe removed by the SEP accounted for 25% of the pseudo-total Fe content.

Finally, in the surface (0–15 cm depth) soil samples collected at site E, 47% of the total extracted As was removed by step IV, which targets As that co-precipitates with amorphous and poorly crystalline Fe oxyhydroxides, and 20% was removed by step III (highly amorphous Fe oxyhydroxides). The amounts of As removed by steps I and II, corresponding to the ionically bound and strongly adsorbed As pools, collectively accounted for 33% of the total As extracted by the SEP. Similar to core D, approximately 50% of the pseudo-total As concentration was not removed during the SEP steps. The distribution of Fe among the nominal solid-phase fractions of the SEP was similar to that observed for the D core (sediment pond); however, the total amount of Fe extracted by the entire SEP accounted for only 10% the pseudo-total Fe content.

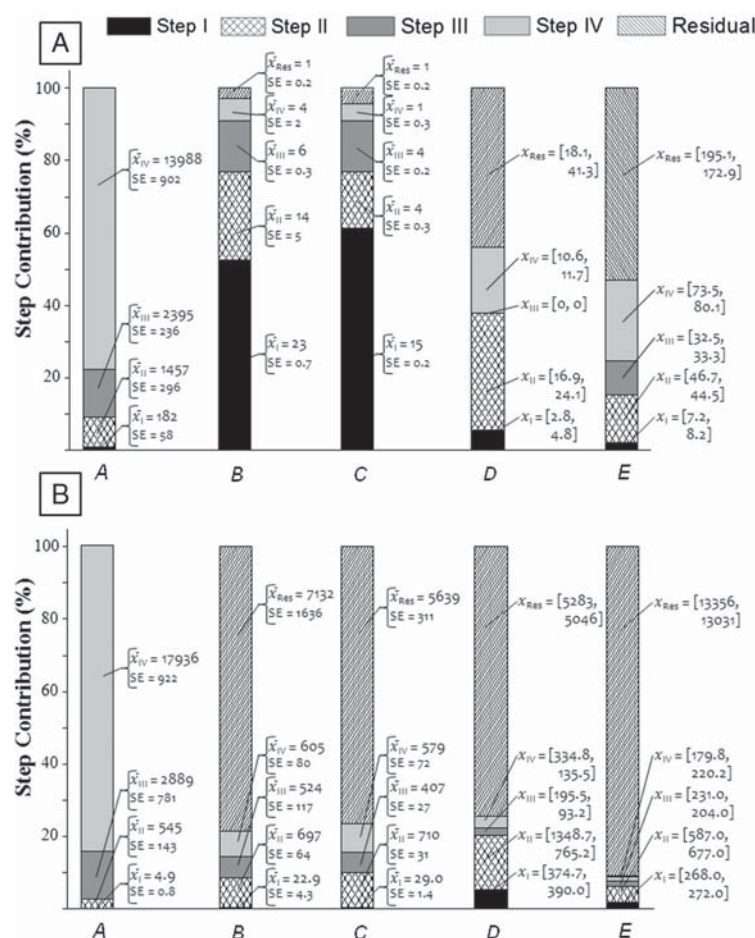


Fig. 3. Solid-phase distribution of arsenic (A) and iron (B), as determined by the sequential extraction procedure described in Table 1. Bars express the element distribution based upon the pseudo-total element content of the samples. For A, B and C cores, the mean absolute concentration values (\bar{x}) are presented for each step, together with their corresponding jackknife standard errors (SE). In D core samples, duplicate values for each depth (D_1 and D_2 , Fig. 1) are presented. In E core, duplicates of the superficial samples are shown because of the rock content in the shallow farm soil.

3.5. Arsenic and iron XAS analyses

Selected bulk samples (<2 mm, samples A_1 , A_4 , B_1 , B_3 , D_1 and E_1) from soil cores were analyzed by As X-ray absorption spectroscopy to determine the As oxidation state and to identify the main As mineral phases. The K-edge XANES spectra verified that As was only present as As(V) in all samples (absorption maxima: 11,874.5–11,875 eV).

The linear combination fits (LCF) of the As XANES spectra with the reference materials are presented in Table 5a and Fig. 4 and indicate the significant contributions from scorodite to the A_1 (81%, self-absorption processes may have occurred during the analyses of this sample and produced a reduced intensity in the corresponding spectrum with respect to the reference) and A_4 samples (71%). Important contributions of As(V) sorbed onto ferrihydrite were observed in all the samples (28% to A_4 , 82% to B_1 , 72% to B_3 , 62% to D_1 and 63% to E_1), except for A_1 . Additionally, the co-precipitated Fe(III) arsenate reference compound contributed 19% and 29% to B_1 and B_3 , respectively. Lastly, varying fractions of segnitite [$PbFe^{3+}_3(AsO_4)_2(OH)_2$] and jarosite-like minerals were identified to contribute to D_1 (23%) and to E_1 (18%), respectively.

The same samples were analyzed by Fe XANES to identify the dominant Fe species in the bulk soil. Fig. 5 presents the averaged sample spectra, and the results of the LCF to the reference compounds are given in Tables 5a and 5b. The spectrum for sample A_1 was dominated by scorodite (97%), while that of A_4 was dominated by a combination of ferrihydrite (69%) and scorodite (7%). In core B, ferrihydrite (63%) and smectite (38%) were the main components of the fit for the B_1 sample. The same compounds were found in B_3 , but with a lower proportion of ferrihydrite (43%, in comparison to 59% for smectite).

Finally, the Fe XANES spectrum for sample D_1 , collected from the sediment pond, was primarily dominated by illite (77%), together with a small amount of ferrihydrite (22%). The spectrum for sample E_1 was described by more similar proportions of illite (60%) and ferrihydrite (41%).

4. Discussion

4.1. Arsenic speciation in the waste pile: vertical leaching

Our results confirm the presence of scorodite and variable proportions of As(V) bound to Fe(III) oxyhydroxides in the waste pile as the

Table 5aLinear combination fit results for arsenic XANES^a.

Sample	Scorodite ^b		As sorbed to ferrihydrite ^c		Fe(III) arsenate ^d		Segnitite ^e		Jarosite ^f		Total	Red χ^2 ^g
	%	Δ eV	%	Δ eV	%	Δ eV	%	Δ eV	%	Δ eV	%	
A ₁	81	−0.25									81 ^h	0.0013
A ₄	71	−0.01	28	0.03							99	0.0011
B ₁			82	−0.50	19	−0.42					101	0.0015
B ₃			72	−0.15	29	−0.90					101	0.0016
D ₁			62	−0.21			23	0.25			85 ^h	0.0004
E ₁			63	−0.46					18	−0.37	81 ^h	0.0005

^a Fitting range [11,860–11,915] eV for all cases.^b Natural scorodite [FeAsO₄·2H₂O] spectrum from Savage et al. (2005).^c Arsenic (V) sorbed to hydrous ferric oxide spectrum from Root et al. (2009).^d Co-precipitated Fe(III) and arsenate compound measured experimentally by O'Day et al. on beamline 4-3 at the SSRL (2002).^e Natural segnitite [PbFe³⁺₃H(AsO₄)₂(OH)₆] spectrum from Savage et al. (2005).^f Synthetic jarosite [KFe³⁺₃(SO₄)₂(OH)₆] spectrum from Savage et al. (2005).^g Goodness-of-fit reported as the reduced χ^2 , calculated as three times the estimated standard deviation for each component from the linear least-squares fit.^h The available reference spectra could not explain 100% of the fitting.

main As-bearing mineral phases. In spite of it, the presence of other As minerals such as calcium–iron arsenates in minor concentrations cannot be ruled out (Meunier et al., 2010). Neither the pseudo-total As concentration (varying from 17.5 to 20.7 g kg^{−1}) nor As speciation (by SEP) changed with depth in the waste pile core (A). However, the XANES

analysis indicates a large proportion of scorodite and an increased proportion of As(V) sorbed onto ferrihydrite at depth. The presence of this last mineral phase suggests the promotion of the incongruent dissolution of scorodite (Harvey et al., 2006; Paktunc and Bruggeman, 2010) by the circum-neutral pH of the rainwater. As a result, AsO₄^{3−} ions are released into percolating water and readily absorbed by the Fe oxyhydroxides. Overall, this process does not produce a significant downward loss of As through the waste pile as the pseudo-total As concentration remains constant across the entire core depth. Both the low solubility of scorodite and the process of As attenuation by absorption onto ferrihydrite act as relatively efficient coupled As retention mechanism (van Elteren et al., 2006). The presence of a large proportion of hematite and less crystalline Fe(III) oxyhydroxide minerals (Tables 4a and 4b) may also limit the leaching of Pb and Cu because of their affinity for reactive hydroxyl groups on the surfaces of those phases, resulting in little variation in their pseudo-total concentrations throughout the depth profile of the waste pile, except for an increased Pb concentration in the deepest sample section from core A.

4.2. Arsenic speciation in downstream soils: lateral spreading

The lateral, seasonal spreading of As and companion metals downstream through surface runoff is evident from the analytical and spectroscopic information obtained from the cores collected at sampling points B and C (Fig. 1). Arsenic that is released from the waste pile by the dissolution of scorodite or bound to particulate matter is transported with runoff, contaminating the riverbed and underlying soils and resulting in pseudo-total As concentrations that exceed or are close to the guideline limit for non-industrial soils (24 mg kg^{−1}) given by the Community of Madrid (Spain) that requires a toxicological risk assessment for human health protection (BOCM, 2007; Moreno-Jimenez et al., 2010).

The pseudo-total As concentration in the riverbed of layer in core B is higher than in the rest of the core sections because of its proximity to the waste pile. As the surface runoff from the waste pile converges into the small creek, a fraction of the transported As and companion elements is retained in the uppermost layer of the riverbed (section B₁), which corresponds to the riverbed hyporheic layer as described by Helmhart et al. (2012); another fraction infiltrates into the subsurface soil layer, and the remainder flows downward within the course of the creek. However, the volume-averaged pseudo-total As concentrations in the subsurface sections of cores B and C do not capture the extreme spatial variability in element concentrations associated with preferential flow paths, as previously described (Helmhart et al., 2012). The XANES spectra results and SEM observations (Figs. 2, 4, and 5) for samples B₁ and B₃ highlight the important role of ferrihydrite as a scavenger of As in natural systems and confirm the strong

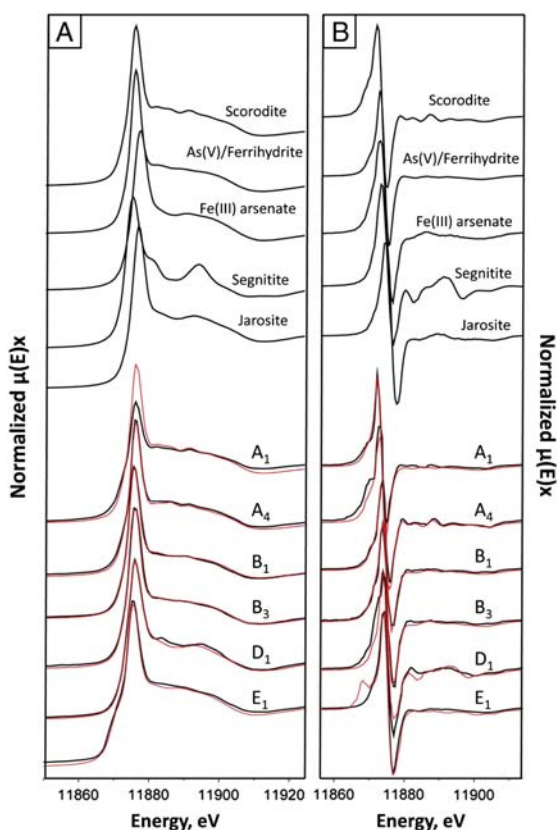


Fig. 4. Normalized arsenic K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) (A) and first-derivative spectra (B) of samples [black line] and least-squares best fits performed by LCF (Athena) [red line]. The standards used in each fitting are shown in the figure. The quantitative data for the fittings are provided in Table 5a.

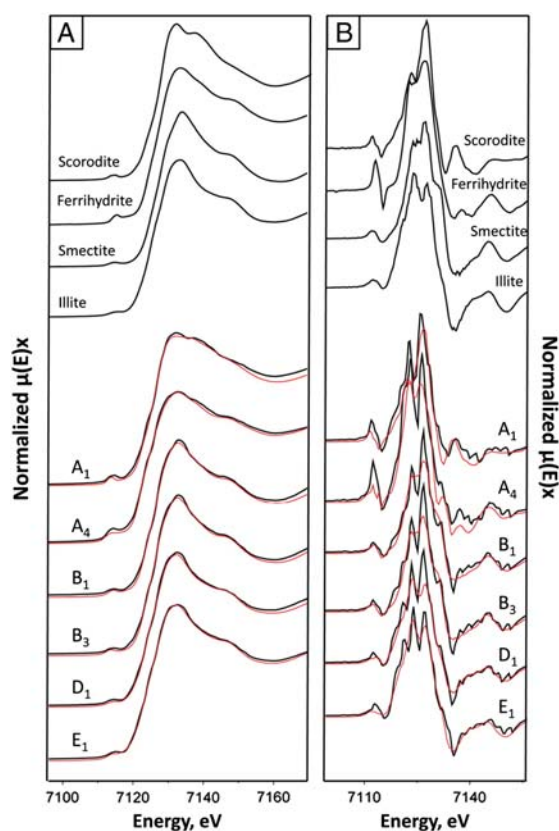


Fig. 5. Normalized iron K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) (A) and first-derivative spectra (B) of samples [black line] and least-squares best fits performed by LCF (Athena) [red line]. The standards used in each fitting are shown in the figure. The quantitative data for the fittings are provided in Table 5b.

association of As(V) with Fe(III) oxide phases (Dixit and Hering, 2003; Waychunas et al., 2005; Hasselov and von der Kammer, 2008; Fritzsch et al., 2011). In addition, scorodite was neither detected by the XRD analyses of cores B and C nor by the XANES analyses of core B. This absence of scorodite indicates that either rain drops do not detach scorodite particles from the waste pile or that it is readily dissolved within the runoff before it reaches sampling location B or once the particles enter the profile of the riverbed at point B. The fractionation of As

in cores B and C indicates that more than approximately 80% of the total of As extracted by the SEP is ascribed to the exchangeable or ionically bound pool (Step II, mean 60%) and strongly absorbed pool (Step II, averaging 20%) at all depths. This speciation is further confirmed by the XANES analyses (Table 5a), indicating that most of the As is retained on ferrihydrite and, to a lesser extent, co-precipitated with Fe(III) (Table 3 and Fig. 3).

The As content and speciation, as well as the pseudo-total concentrations of companion metals, change at sampling locations D, an abandoned small pond that collects surface runoff from the waste pile during the rainy season, and E, a shallow soil on a farm downstream. During the rainy season, water accumulates and the soil may become waterlogged. The excess water is then released through a channel and discharges onto the farm. In these transient conditions, heavier soil particles may settle at the bottom of the pond, while dissolved As and metals as well as suspended fine particles may be partially discharged from the pond into the channel. By the time of sampling, the soil that had accumulated in the pond had settled (and dried seasonally) at the sampling depth of the sediment. Under these local conditions, the change in As fractionation to include a greater proportion of As extractable in the phosphate step (Step II) is consistent with the presence of a fraction of total As that is strongly bound as adsorbed inner-sphere complexes, likely to smectite and ferrihydrite minerals. In addition, at both depths in core D, a large proportion of the pseudo-total As content was not extracted by the SEP. The results of the LCF for the As XANES spectra suggest the presence of a large amount of As bound to ferrihydrite (62%), in combination with 23% attributed to the reference spectra of segnitite, a beudantite-group mineral that may form a solid in combination with beudantite and jarosite-like minerals, from which it is difficult to distinguish. This phase may precipitate as the pond dries, when the acidity decreases due to the natural buffering of salts, and sulfate anions may combine with Fe, Pb and arsenates to form these jarosite-like minerals (Roussel et al., 2000). Overall, these results highlight the important role of Fe in the adsorption of As and Pb by well-crystallized minerals of the jarosite supergroup, as suggested by Courtin-Nomade et al. (2002). The stability and low solubility of the oxidation states of these minerals may explain the increased fraction of As removed by the Step IV, as well as the significant fraction of As that is not extracted by the SEP.

During the period of flooding of the pond in the rainy season, excess runoff reaches a flat area within a farm on which bovine cattle are raised. In this area (sampling point E), the first 15 cm of the soil is enriched in As, Fe, Ca and, to a lesser extent, S compared to the sediment pond. The results from the SEP suggest a change in the As speciation in the farm soil compared to results from sample D. The amount of As removed in the steps I and II corresponds to 30% of the total As extracted by the entire SEP, while these fractions together accounted for approximately 70% in sample D. Additionally, while the total amount

Table 5b
Linear combination fit results for iron XANES.^a

Sample	Scorodite ^b		Ferrihydrite ^c		Smectite ^d		Illite ^e		Total	Red χ^2 ^f
	%	Δ eV	%	Δ eV	%	Δ eV	%	Δ eV		
A ₁	97	−0.89							97	0.0150
A ₄	7	−0.04	69	−0.20					76 ^g	0.0056
B ₁			63	−0.11	38	−0.34			101	0.0002
B ₃			43	−0.68	59	−0.45			102	0.0002
D ₁			22	0.49			77	−0.53	99	0.0001
E ₁			41	−0.55			60	−0.14	101	0.0001

^a Fitting range [7105–7160] eV for all cases.

^b Natural scorodite [FeAsO₄·2H₂O] spectrum from Savage et al. (2005).

^c Arsenic (V) sorbed to hydrous ferric oxide spectrum from Root et al. (2009).

^d Reference smectite [Ca_{0.17}(Al, Fe, Mg)₂(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂·nH₂O] (SWy-2) spectrum, Clay Minerals Society reference mineral previously analyzed by O'Day et al. (2004).

^e Reference illite [(K, H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂·(H₂O)] (IMt-1) spectrum, Clay Minerals Society reference mineral previously analyzed by O'Day et al. (2004).

^f Goodness-of-fit reported as the reduced χ^2 , calculated as three times the estimated standard deviation for each component from the linear least-squares fit.

^g The available reference spectra could not explain the 100% of the fitting.

of As removed in steps III and IV, which target very amorphous Fe oxyhydroxides and Fe that has co-precipitated with amorphous and poorly crystalline Fe oxyhydroxides, respectively, sum to 30% of the total As extracted from sample D, this percentage is double for sample E. However, neither the As XANES spectra results nor the XRD determinations provided any evidence of a significant difference in the As-bearing minerals between the samples from the sediment pond (D) and the farm soil (E). In both cases, the As ions were mainly bound to ferrihydrite (>60%), and approximately 20% of the As speciation was attributed to jarosite-like minerals. This result is in agreement with the greater capacity of Fe oxyhydroxides to sorb As(V) oxyanions compared to sorption by clay minerals (Henke, 2009).

In the case of the Fe XANES results, the smaller fraction of ferrihydrite in the sediment pond might be attributed to its colloidal size (Hochella and Madden, 2005), which allows this mineral to be more easily suspended in water and discharged from the pond through the channel and deposited in the farm soil. Lastly, the Fe XANES spectra from both sampling sites well fit to those by the reference illite spectrum, but the local Fe bonding environment in 2:1 phyllosilicate minerals is similar among minerals of this type (Root et al., 2007).

5. Conclusions

Mining waste that is rich in scorodite and has been dumped on the soil surface at an abandoned smelting factory for wolfram extraction has been characterized as an acute point source of As contamination to the surrounding media. This mining waste is subject to erosion and weathering processes, resulting in the continuous release of contaminants into soils. Compositional and spectroscopic XANES data revealed that the As that is associated with Fe (along the transect from the As-rich waste pile downstream to a shallow soil) is present as As(V) in both its adsorbed and co-precipitated species. While both the low solubility of scorodite and the affinity of As for the Fe(III) oxyhydroxide minerals present in the waste constrain the vertical leaching of As through the waste pile, the effects of natural rainfall and the resulting runoff downhill cause the seasonal lateral spreading of As either as dissolved anions or bound to suspended particles within the runoff. Neither the low solubility of scorodite nor other natural As attenuation phenomena such as As(V) sorption onto ferrihydrite should be considered as a desired secondary phase for the remediation of As-rich mine waste materials because they do not limit the natural spread of As and companion metals when they are exposed to natural conditions. Both the chemical extractions and the XANES analyses highlight the important role of ferrihydrite as a scavenger of As in natural systems and confirm the strong association of As(V) with Fe(III) oxide phases. In this dynamic and seasonally variable system, however, other trapping systems such as jarosite-like minerals also play a role in the attenuation of As and companion metals released into the environment. Overall, our results highlight the significant impact of natural rainfall and the resulting runoff as a driving force for the dispersion of As in the environment.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness under the research project CGL2010-17434. The XAS measurements on the BM25A beamline (European Synchrotron Radiation Facility) were supported by the Project CRG 25-01-830. Garrido was additionally supported through the Spanish program for sabbatical stays “Salvador de Madariaga”. Gomez-Gonzalez was supported by the Ph.D. fellowship program FPI (BES-2011-046461) and additionally granted through the aid for the performance of short stays abroad by the Spanish program for graduate students (EEBB-I-13-06505). S. Serrano was supported by the CSIC program JAEDoc 2010JAEPre (07-00272). We are grateful to Dr. Peggy Anne O'Day (University of California, Merced) for her comments to the manuscript and her assistance in data

analyses as well as to Laura Barrios (SGAI-CSIC) for her assistance with the statistical analyses of the data.

References

- Barnhisel R, Bertsch PM. Aluminium. In: Page AL, editor. *Methods of soil analysis: part 2. Chemical and microbiological properties*. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America Inc.; 1982. p. 275–300.
- BOCM, 2007. Orden 2720/2006, 11 de agosto. 204, 29–30.
- Chen M, Ma LQ. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Sci Soc Am J* 2001;65:491–9.
- Cheng H, Hu Y, Luo J, Xu B, Zhao J. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J Hazard Mater* 2009;165:13–26.
- Courtin-Nomade A, Neel C, Bril H, Davranche M. Trapping and mobilisation of arsenic and lead in former mine tailings – environmental conditions effects. *Bull Soc Geol Fr* 2002;173:479–85.
- Craw D, Chappell D, Reay A, Walls D. Mobilisation and attenuation of arsenic around gold mines, east Otago, New Zealand. *N Z J Geol Geophys* 2000;43:373–83.
- Dixit S, Hering JG. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ Sci Technol* 2003;37:4182–9.
- Flemming RL, Salzsauler KA, Sherriff BL, Sidenko NV. Identification of scorodite in fine-grained, high-sulfide, arsenopyrite mine-waste using micro X-ray diffraction (μ XRD). *Can Mineral* 2005;43:1243–54.
- Fritzsche A, Rennert T, Totsche KU. Arsenic strongly associates with ferrihydrite colloids formed in a soil effluent. *Environ Pollut* 2011;159:1398–405.
- Gee GW, Bauder JW. Particle-size analysis. In: Klute A, editor. *Methods of soil analysis: part 1. Physical and mineralogical methods*. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America Inc.; 1982. p. 383–412.
- Harvey MC, Schreiber ME, Rimstidt JD, Griffith MM. Scorodite dissolution kinetics: implications for arsenic release. *Environ Sci Technol* 2006;40:6709–14.
- Hasselov M, von der Kammer F. Iron oxides as geochemical nanovectors for metal transport in soil–river systems. *Elements* 2008;4:401–6.
- Helmhart M, O'Day PA, Garcia-Guinea J, Serrano S, Garrido F. Arsenic, copper, and zinc leaching through preferential flow in mining-impacted soils. *Soil Sci Soc Am J* 2012;76:449–62.
- Henke KR. Arsenic in natural environments. In: Henke K, editor. *Arsenic, environmental chemistry, health threats and waste treatment*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.; 2009. p. 69–235.
- Hochella MF, Madden AS. Earth's nano-compartment for toxic metals. *Elements* 2005;1:199–203.
- Johnson DB, Hallberg KB. Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci Total Environ* 2005;338:3–14.
- Keon NE, Swartz CH, Brabander DJ, Harvey CF, Hemond HF. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ Sci Technol* 2001;35:2778–84.
- Meunier L, Walker SR, Wragg J, Parsons MB, Koch I, Jamieson HE, et al. Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. *Environ Sci Technol* 2010;44:2667–74.
- Moreno-Jimenez E, Manzano R, Esteban E, Penalosa J. The fate of arsenic in soils adjacent to an old mine site (Bustarviejo, Spain): mobility and transfer to native flora. *J Soils Sediments* 2010;10:301–12.
- O'Day PA, Rivera N, Root R, Carroll SA. X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments. *Am Mineral* 2004;89:572–85.
- Paktunc D, Bruggeman K. Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: implications for stabilization of arsenic in mine wastes. *Appl Geochem* 2010;25:674–83.
- Paktunc D, Dutrizac J, Gertsman V. Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: implications for arsenic mobility. *Geochim Cosmochim Acta* 2008;72:2649–72.
- Pickering WF. Selective chemical-extraction of soil components and bound metal species. *CRC Crit Rev Anal Chem* 1981;12:233–66.
- Ravel B, Newville M. Athena and Artemis: interactive graphical data analysis using IFEFFIT. *Phys Scr* 2005;T115:1007–10.
- Recio-Vazquez L, Garcia-Guinea J, Carral P, Maria Alvarez A, Garrido F. Arsenic mining waste in the catchment area of the Madrid Detrital Aquifer (Spain). *Water Air Soil Pollut* 2011;214:307–20.
- Robins RG. Solubility and stability of scorodite, FeAsO₄·2H₂O – discussion. *Am Mineral* 1987;72:842–4.
- Robins RG. Arsenic hydrometallurgy. *J Metals* 1988;39:215–47.
- Root RA, Dixit S, Campbell KM, Jew AD, Hering JG, O'Day PA. Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 2007;71:5782–803.
- Root RA, Vlassopoulos D, Rivera NA, Rafferty MT, Andrews C, O'Day PA. Speciation and natural attenuation of arsenic and iron in a tidally influenced shallow aquifer. *Geochim Cosmochim Acta* 2009;73:5528–53.
- Roussel C, Neel C, Bril H. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci Total Environ* 2000;263:209–19.
- Savage KS, Bird DK, O'Day PA. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chem Geol* 2005;215:473–98.
- Schwertmann U. The differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate. *Z Pflanzenernähr Bodenkd* 1964;105:194–201.
- Serrano S, O'Day PA, Vlassopoulos D, Teresa Garcia-Gonzalez M, Garrido F. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. *Geochim Cosmochim Acta* 2009;73:543–58.

- Thomas GW. Methods of soil analysis, part 2. Chemical and microbiological properties. Exchangeable cations. *Soil Sci Soc Am J* 1982;159–66.
- van Elteren JT, Slejkovec Z, Arcon I, Glass HJ. An interdisciplinary physical–chemical approach for characterization of arsenic in a calciner residue dump in Cornwall (UK). *Environ Pollut* 2006;139:477–88.
- Walkley A, Black IA. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci* 1934;37:29–38.
- Wallmann K, Hennies K, König I, Petersen W, Knauth HD. New procedure for determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in sediments. *Limnol Oceanogr* 1993;38:1803–12.
- Waychunas GA, Kim CS, Banfield JF. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *J Nanoparticle Res* 2005;7:409–33.
- Welch AH, Lico MS. Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada. *Appl Geochem* 1998;13:521–39.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Thallium and manganese complexes involved in the luminescence emission of potassium-bearing aluminosilicates



Miguel A. Gomez-Gonzalez^a, Javier Garcia-Guinea^{a,*}, Fernando Garrido^a, Peter D. Townsend^b, Jose-Francisco Marco^c

^a Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, Jose Gutierrez Abascal 2, Madrid E-28006, Spain

^b School of Science and Technology, University of Sussex, Brighton BN1 9QH, United Kingdom

^c Instituto de Química-Física Rocasolano, CSIC, Calle Serrano 119, Madrid E-28006, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 July 2014

Received in revised form

30 October 2014

Accepted 10 November 2014

Available online 22 November 2014

Keywords:

Luminescence

Thallium

Manganese

Adularia

Moscovite

Quartz

ABSTRACT

The luminescence emission at 285 nm in natural K-feldspar has been studied by Russian groups and associated with thallium ions in structural positions of K⁺ sites as artificially thallium-doped feldspars display the same emission band. Here attention is focussed on spectra of CL emission bands centered near 285 and 560 nm from paragenetic adularia, moscovite and quartz micro-inclusions. With accessory thallium they show clear resemblances to each other. Associated sedimentary and hydrothermal aluminosilicate samples collected from Guadalix (Madrid, Spain) were analyzed with a wide range of experimental techniques including Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) with an attached X-Ray Energy-Dispersive Spectrometer (EDS) and a cathodoluminescence probe (CL) and Electron Probe Microanalysis (EPMA), X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Differential and Thermogravimetric Analyses (DTA-TG), radioluminescence (RL), Mössbauer spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS). The luminescence emission bands at 285 and 560 nm seem to be associated with hydrous thallium–manganese complexes bonded to potassium-bearing aluminosilicates since various minerals such as K-feldspar, moscovite and quartz micro-inclusions display similar CL spectra, accessory thallium and hydroxyl groups. The presence of iron introduces a brown color which is attributed to submicroscopic iron oxides detectable in the optical and chemical microanalysis, but this does not contribute to the luminescence emission. The XPS Mn 2p spectrum of the adularia sample at room temperature is composed of a spin-orbit doublet plus clear shake-up satellite structure ~4 eV above the main photoemission lines and is consistent with Mn²⁺ in good agreement with the observed luminescence emission at 560 nm for aluminosilicates produced by a ⁴Tl(⁴G)→⁶A1(⁶S) transition in tetrahedrally coordinated Mn²⁺. Moscovite samples display spectral CL bands at 285 and 560 nm but only when the electron-beam is directed along the (0 1 0) orientation and not along the (0 0 1) orientation. The Tl⁺ versus K⁺ cation isomorphism anchors the luminogenous hydrous thallium–manganese complexes to the potassium-bearing aluminosilicate surfaces under analyses. The CL emission bands at 285 and 560 nm of these complexes together with the EDS detection of thallium are a fast analytical measurement detecting the presence of thallium in further studies involving this toxic element.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

As early as the 1940s, thallium-bearing phosphors had been shown to exhibit a bright visible fluorescence and long lasting afterglow after being prepared by grinding potassium chloride with small amounts of a thallous salt in a mortar [1]. By the 1960s,

it was known that thallium(I) halo complexes exist in solution which display luminescence emission [2]. Thallium produces luminescence in some minerals as it is a metal found in substitutional positions of K⁺ in alkali feldspar, moscovite, leucite and other potassium-bearing aluminosilicates [3]. Cation isomorphism is crucial for explaining the luminescence, e.g., for non-luminescent K⁺ ions, the ionic radii range 1.33–1.46 Å and for the luminogenous Tl⁺ metal cation 1.36–1.58 Å [4]. Pegmatite plagioclase exhibits luminescence emission bands associated with the following ions: Tl⁺ and Mn²⁺ (rare-metal type), Fe³⁺, Tl⁺, Mn²⁺ and Ce³⁺ (mica-bearing type) and Fe³⁺ and Tl⁺ (rare-earth element type) [3]. These authors [3] attributed the radioluminescence emission at 285 nm to

* Corresponding author. Tel.: +34 914111328x1190.

E-mail addresses: miguel.gomez@mncn.csic.es (M.A. Gomez-Gonzalez), guinea@mncn.csic.es (J. Garcia-Guinea), fernando.garrido@mncn.csic.es (F. Garrido), pdtownsend@gmail.com (P.D. Townsend), jfmarco@iqfr.csic.es (J.-F. Marco).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.11.011>

0022-2313/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Tl⁺ ions in structural positions of K⁺ in natural microcline, orthoclase and sanidine (KAlSi₃O₈) and later, artificially thallium-doped feldspars proved to exhibit a similar intense specific luminescence emission band at 290 nm [5]. Feldspar minerals are K, Na, and Ca aluminosilicates (MT₄O₈) with basic structural constituents of SiO₄ and AlO₄ tetrahedra in T-sites and interlattice positions of cations such as K, Na, or Ca in M-sites. Several substitutions of elements in T-sites and M-sites of natural feldspars exist, leading to the formation of other solid solutions such as the K–Ba series (hyalophane), NaBSi₃O₈ (reedmergnerite), or NH₄AlSi₃O₈ (buddingtonite). In addition, traces of other elements could be incorporated into the two structural sites, e.g. Fe, Ti, Ga, B on T-site and Ba, Sr, Rb, Mn, REE, Tl, Pb on M-site [6]. The presence of thallium is a potential guide to mineral deposits of hydrothermal origin since their associated rocks are generally enriched in Rb, Tl and K elements. Although Tl⁺ has the same size and valency as Rb, it is concentrated more in residual melts than Rb and K because the Tl–O bond is more covalent and weaker than either Rb–O or K–O bonds [7]. Accordingly, thallium detection methods utilizing fast spectral luminescent measurements focused on this 285 nm emission band should provide interesting information for both profitable mineral deposits exploration and detection of thallium concentrations with ecotoxic potential combined with biological concentration in the environment. Open feldspar surfaces readily respond to chemical weathering and the simplest termination is hydroxyl (OH) which interacts with the new adsorption layer. Natural feldspars replace weakly bonded Al–OH (aluminol) to yield surfaces terminated by strongly bonded Si–OH (silanol) [8]. Previously data [9] on alkali feldspars showed two luminescence emission bands at ~290 nm and ~442 nm with relative intensities varying with increasing triclinicity and the UV band dominating in microclines with sodium exsolution lamellae. The luminescence spectral emission band at ~290 nm is unstable under infra-red radiation, e.g., IRSL analyses, and short (< 1 min) preheats at temperatures of up to 220 °C, causing problems for, (i) rapid pulse annealing routines, (ii) thermo-optical routines and (iii) IRSL geological and archeological dating by luminescence methods [10]. In many physicochemical and geological approaches the hydrous thallium complexes coupled to K-feldspar emitting spectral luminescence band at 285 nm follow well known hydrothermal processes of Pb, Rb and Tl metasomatism forming blue–green K-feldspar (amazonite) in which electron pairs such as K¹⁺ + Si⁴⁺ are substituted by Pb²⁺ + Al³⁺ or by 2K¹⁺ + Al³⁺ or 2Tl¹⁺ + Al³⁺ [11]. These same Russian authors [11] noted that Pb content increases with increasing OH content and that intensively colored amazonite contains up to 10 times more H₂O than white or yellowish microcline does. From the 1930s [12] it was known that the intensity of amazonite blue–green color is generally proportional to the lead or rubidium contents, but it is not always true for all the amazonite cases [13]. The amazonite color has also been attributed to charge transfer Pb²⁺ + Fe³⁺ > Pb³⁺ + Fe²⁺ [14] which is relevant to explain potential associations among point defects and their spectral luminescence emissions observed in metasomatic feldspars in pegmatite bodies. The current data are for thallium: (I) hydrous complexes coupled to potassium aluminosilicates such as moscovite, alkali feldspar and defective hydrothermal micro-inclusions of quartz formed by late iron rich natural metasomatism processes on granite pegmatite bodies of the Verdugal area (Guadalix, Madrid, Spain). These remarkable hydrous thallium complexes emit natural intense spectral luminescence bands at 285 and 560 nm despite the Tl being associated with moscovite or K-feldspar lattices with chemical analyses exhibiting a 0.2% of iron in samples where this could be an important luminescence killer [15]. Previously, studied with TL, RL, TEM and ²⁹Si MAS NMR [16] on similar K-feldspar specimens taken from the same outcrops leads to the conclusion that the luminescence UV emission at 285 nm cannot simply be explained by the distinct T–O–T

geometry of the local structure, in comparison with other triclinic K-feldspars one observed a close association between twinning and the luminescence of the UV band in K-feldspar points. In addition, the data were explained only by undefined complexes of structural defects located in these twin-domain boundaries. The high temperature slope of the TL glow curve follows a power law decay, suggesting possible trapping–detrapping dynamics related to cooperative phenomena inside these undefined complexes [16]. Assuming that radioluminescence emission of hydrous silicates is capable of detecting defect concentrations of less than 1 in 10⁹ including associations with traces of hydroxyl groups [17], the hypothesis here suggested of hydrous thallium–manganese complexes bonded to potassium-bearing aluminosilicates as responsible of the intense spectral luminescence bands at 285 and 560 nm is supported on the following experimental observations: (1) Different crystallographic lattices of feldspar, moscovite and quartz micro-inclusions display equivalent intense cathodoluminescence spectra, (2) The ESEM-EDS probe detects thallium in feldspar, moscovite and quartz micro-inclusions in hydrothermal primary sources as well as in their derivated soils of the studied area, (3) Three-dimensional plots of radioluminescence emission and thermogravimetric measurements performed on the iron-rich K-feldspar of brown color show variations ca. 300 °C which point to water and hydroxyl groups in the nominally non-hydrous iron-rich K-feldspar of brown color and quartz, (4) Iron and manganese elements, both display different states of valence in the same sample, (5) Detection by EDS of thallium micro-clusters in hydrous manganese masses associated with the silicates parageneses, and (6) Illite and moscovite samples luminescence also display CL luminescence bands at 285 and 560 nm along with their (0 1 0) orientation. The current analyses were with additional hydrothermal aluminosilicate samples of the Verdugal–Guadalix area by spatially resolved techniques such ESEM-EDS-CL and EPMA, bulk chemical analytical techniques such as XRF and ICP-OES, bulk thermally involved techniques such DTA–TG and RL and other specific techniques such Mössbauer spectroscopy and XPS to obtain information on the Fe and Mn oxidation states respectively.

2. Material and methods

2.1. Samples collection

The former projects looked to explain the elevated arsenic concentrations analyzed in the Madrid Tertiary detrital aquifer used for drinking water supplies [18,19]. During the sub-catchment's areas sampling geographical sites were noted in which natural arsenopyrite (FeAsS), originally encapsulated into quartz veins, was later artificially outcropped and released into the environment together with ecotoxic metals such as As, Hg and Tl. The subsequent chemical analyses of soil grains, i.e., quartz, K-feldspar and moscovite, of the studied area (Guadalix, Madrid) showed thallium positive anomalies and close relationships with other specimens collected from metallized areas in neighbouring hydrothermal veins. The chemical detection of positive anomalies of thallium element in both soils and primary veins suggested as study of K-bearing aluminosilicates, e.g., adularia, orthose, albite, moscovite and quartz micro-inclusions, exhibiting 280 nm and 560 nm spectral luminescence band emissions.

2.2. ESEM-EDS-CL equipment

The ESEM system was used to analyze textures, composition, crystal shapes, and sizes of the analyzed minerals. The ESEM XL30 microscope of FEI (Field Emission and Ion Company) is a low vacuum ESEM (model Quanta) which enables high resolution

inspection and chemical analysis of non-conductive specimens. This ESEM operating in low vacuum mode admits hydrated samples to be studied in their original state with the large field detector (LFD), since it is close to the sample to avoid electron losses. The ESEM detectors are as follows: the LFD, Everhart–Thornley or high vacuum secondary electron detector (SED), the IRCCD camera, a solid-state back scattered electron detector, a gaseous analytical electron detector (GAD) and a Energy Dispersive Spectrometry probe (EDS). The ESEM microscope has also a coupled MONOCL3 Gatan probe to record CL spectra and panchromatic and monochromatic plots with a PA-3 photomultiplier attached to the ESEM. The photomultiplier tube covers a spectral range of 185–850 nm. A retractable parabolic diamond mirror and a photomultiplier tube were used to collect and amplify luminescence. Position of samples was 16.2 mm beneath the bottom of the CL mirror assembly. The excitation for CL measurements was provided at 25 kV electron beam.

2.3. Electron Probe Microanalysis (EPMA)

The EPMA spot analyses of major and minor elements of adularia were recorded from a polished section offering a flat surface to the EMPA electron-beam. The crystal-chemical characteristics of the feldspar were determined on data series of electron microprobe analyses (JEOL Superprobe JXA-8900M), bulk and channelselected (TAP, PETJ, LIF, PETH) X-ray spectra search, and by identification routines. The standards used were natural and synthetic crystals from the collection of the “Servicio de Microscopia Electronica Luis Bru (Madrid)”. The ZAF software was used for correction of matrix effects. The spot diameter of the probe was ca. 5 μm and the operating conditions were 15 kV and 20 nA.

2.4. X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)

The chemical XRF analysis of the adularia sample was performed in a Magic Philips X-ray fluorescence spectrometer operating an ultra-thin window and rhodium anode X-ray tube at 2.4 kV. The equipment has two coupled flux and sparking detectors in the spectrometric chamber and three collimators of 150, 300 and 700 mm for high resolution and quantitative analysis. Five analyzer crystals, LiF 220, LiF 200, Ge, PE and Px1, allow the elemental detection. The quantitative determinations were performed by both the IQ+ software of Panalytical-Philips and by calibration curves with alkali feldspar standards. The adularia powder pellet was mounted using 8.0 g of sample and 3.5 ml of elvacite with 20% acetone and altogether pressed at 200 kN cm^{-2} .

2.5. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

Adularia (KAlSi_3O_8) dark and pale brown masses containing accessory elements such as Fe, Mn, Ti, Ba, Pb, P and Zn previously detected by ESEM-EDS were ground and digested in a combination of nitric, hydrochloric acid into a Milestone microwave digestion oven followed by boric acid addition for removal of the hydrofluoric acid from the reaction mixture. Solid quartz relicts remain after the process and the SiO_2 was not a representative result. Adularia (KAlSi_3O_8) dark and pale brown masses containing elements such as Fe, Mn, Ti, Ba, Pb, P and Zn previously detected by ESEM-EDS were ground and digested in a combination of nitric and hydrochloric acids (1:3, aqua regia) into a Milestone microwave digestion oven. The ICP-OES measurements were performed using an equipment iCAP 6500Duo of Thermo Scientific Company (UK). For all elemental determinations performed by ICP-OES, calibration curves were run before and after each sample series (20 samples including matrix-matched blanks and in-between

calibration checks). The calibration solutions covered the range of concentration in the samples and were prepared in the same matrix as the extracting reagents from certified stock solutions. Sample blanks were analyzed for correction of a background effect on instrument response. Trace metal standards were used to assess instrument precision. Metal concentrations were calculated in unknown solutions on the basis of the external calibration by averaging the concentrations from two repetitions for each experimental replication. Limits of detection were calculated as three standard deviation of the instrument response from 10 repeated analyses of sample matrix-matched blank solutions. The confidence levels provided by the ICP determination were $\pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ for As, Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Zn, $\pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ for Be, Bi, Co, Sb, Sr, Ti, Tl, V and $\pm 0.01 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ Ca, K, Mg, Na, S, P.

2.6. Differential and Thermogravimetric Analyses (DTA-TG)

The TG-DTA measurements of $50 \pm 0.25 \text{ mg}$ of adularia powdered sample were recorded simultaneously with a thermal analyzer Model 851e Mettler Toledo in N_2 atmosphere. Thermal treatments were performed at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ from room temperature up to 1000°C . The adularia sample was held in an alumina crucible and the reference material was also alumina.

2.7. Spectral radioluminescence under controlled temperature (RL)

The RL emissions of adularia were measured on a high-sensitivity wavelength multiplexed system with f/2.2 optics which is capable of detecting between 200 and 800 nm with a spectral resolution of $\sim 4 \text{ nm}$. The detection range is spanned by two imaging photomultiplier tubes giving 200–440 nm and 380–800 nm coverage, with wavelength dispersion being achieved by grating spectrometers blazed for each region. The RL experiments were conducted in the $30\text{--}400^\circ\text{C}$ temperature range at $50^\circ\text{C}/\text{min}$. The in situ irradiation was done using a Philips X-ray tube, typically set to deliver a dose rate of 20 Gy/min (at 30 kV, 10 mA). Note these spectra were corrected for the system response.

2.8. Mössbauer spectroscopy

Room temperature ^{57}Fe Mössbauer data of adularia were recorded in the transmission mode using a conventional constant acceleration spectrometer and a $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source. The velocity scale was calibrated using a 6 μm -thick $\alpha\text{-Fe}$ foil. The isomer shifts were referred to the centroid of the spectrum of $\alpha\text{-Fe}$ at room temperature.

2.9. X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS)

The XPS data of adularia with manganese oxide were recorded under a vacuum better than $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ using a CLAM2 analyzer, Al $\text{K}\alpha$ radiation and a constant pass energy of 20 eV. The binding energy scale was referenced to the C 1s adventitious carbon layer which was set at 284.6 eV.

3. Results

3.1. Optical and chemical study of aluminosilicate samples

The ESEM-EDS-CL study of mixed soils with grains of K-bearing aluminosilicates, i.e., adularia, orthose, albite, moscovite, micro-inclusions of quartz, revealed frequent intense 280 nm and 560 nm spectral CL band emissions together with accessory amounts of thallium in K-aluminosilicate phases and manganese in the coupled Fe-micro-nodules (Figs. 1 and 2, Tables 1 and 2).

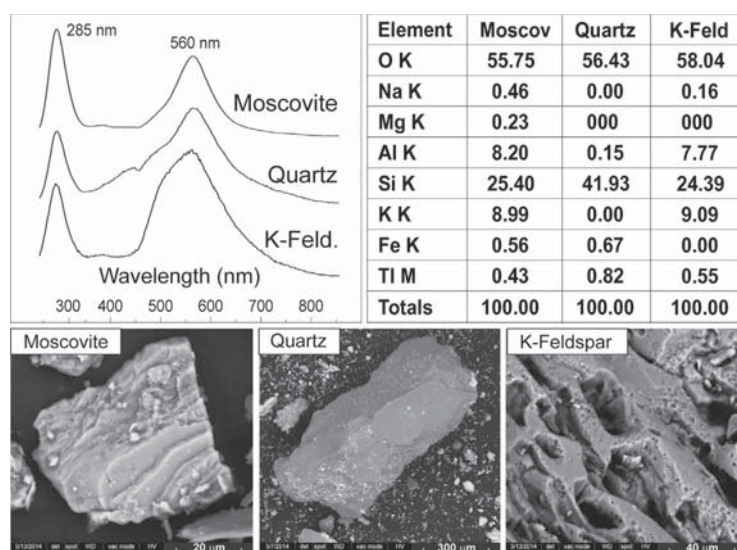


Fig. 1. Spatially resolved spectra cathodoluminescence emission of quartz, adularia K-feldspar and moscovite grains taken in the Environmental Scanning Electron Microscope. Note the relevant similarities of the 285 and 560 nm peaks and the thallium content in the samples.

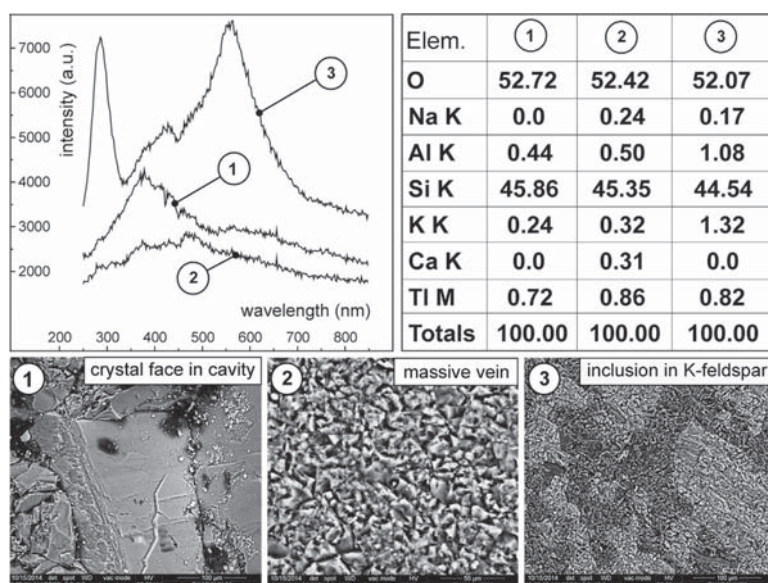


Fig. 2. (1) EDS-CL analyses taken into a quartz crystal face in which the maximum 380 nm spectral CL peak suggests $[\text{AlO}]^0/\text{alkali}^+$ defects, (2) EDS-CL analyses taken from massive quartz veins exhibiting low CL emission an typical spectral features of quartz and (3) EDS-CL analyses of quartz micro-inclusions into K-feldspar masses displaying large 285 and 560 nm peaks.

The surficial ground bed studied here is mainly comprised of mining waste soils joining grains from different sub-catchment areas: (i) gneiss host rock providing plain nonmineralized quartz, microcline and moscovite was detected by both probes, EDS and CL, sometimes including coatings of As and Fe from the neighboring mining wastes, (ii) grains from hydrothermal pegmatite masses of K-feldspar (adularia), quartz micro-inclusions and moscovite including metasomatic accessory mineral phases such Fe_2O_3 , FeOOH , MnO_2 , BaSO_4 , TiO_2 , CaPO_4 , etc. (Table 1). The most remarkable data observed in quartz samples reported in Figs. 1 and 2 are

the significant aluminum EDS contents, e.g., 0.15%, 0.44%, 0.50%, 1.08%, probably explaining also that there are high contents detected of alkali and thallium compensators which are needed to keep the electrical neutrality of the crystal. Fig. 1 shows an interesting resemblance of the spectra of quartz, adularia and moscovite; however, quartz is a very well studied matrix in which the luminescence emission of Ti^{3+} and Mn^{2+} centers is not known. The three grains (Fig. 1) exhibit 285 and 560 nm peaks, thallium amounts of 0.43% (moscovite), 0.82% (quartz) and 0.55% (adularia) but no manganese. The Ti^{3+} and Mn^{2+} luminescence centers are

Table 1

Chemical EDS spot analyses of minerals in the adularia masses.

	Nodule2 22.24	Nodule3 22.2	Nodule4 21.92	Nodule5 23.16	Lead oxide 21.78	Baryte 28.45	Apatite 45.04
O	0	0	0	0	3.44	0	6.44
Al K	0	0	0	0	9.86	0	20.15
Si K	0	0	0	0	5.38	0	8.39
K K	0	0	0	0	0	0	0.3
Na K	0.31	0.26	0.42	0	0	0	12.2
Ca K	8.2	8.16	7.79	11.73	0.99	0	0
Fe K	45.05	45.72	45.37	59.62	0	0	0
Mn K	0	0	0.98	0	0	0	0
As L	20.49	20.81	20.2	0	52.85	0	0
Pb M	0	0	0	1.72	4.79	56.98	0
Ba L	2.79	2.85	2.38	0	0	0	7.48
P K	0	0	0	0	0.91	14.57	0
S K	0	0	0	1.48	0	0	0
Zn	0.92	0	0.94	0.48	0	0	0
Cu	0	0	0	1.81	0	0	0
Tl	100	100	100	100	100	100	100

Table 2

Chemical analyses of the hydrothermal-metasomatic adularia K-feldspar masses.

	EMPA+DTA adularia	XRF (major) adularia (%)	XRF (access.) adularia (ppm)	ICP-OES Pale adul. (ppm)	ICP-OES Dark adul. (ppm)
SiO ₂	63.45	62.68	Zr 15.6	Tl < 0.5	5.24
Al ₂ O ₃	17.25	18.26	Y 23.4	Fe 2826.41	3687.60
FeO _t	0.03	0.26	Rb 782.3	Cu 1.56	2.83
MnO	0.03	0.03	Sr 17.3	Zn 13.63	20.53
MgO	0.02	0.02	Cu 4.3	Pb 7.38	10.00
CaO	0.01	0.52	Ni 9.8	Mn 98.66	408.24
Na ₂ O	0.03	0.17	Co 3.9	Be 4.19	1.25
K ₂ O	15.77	14.73	Ce 0.4	Ca 5.96	30.62
TiO ₂	0.01	0	Ba 75.9	Cr 2.26	2.11
NiO	0.01	0	Cr 12.4	Li 18.86	61.68
Cr ₂ O ₃	0.01	0	Th 8	Mg 2.85	5.21
P ₂ O ₅	0.02	0.43	Nb 76	Mo 0.25	1.51
F	0.01	0	La 2.5	Na 0.57	0.94
Cl	0.02	0	Zn 4.7	P 0.29	12.45
OH(TG)	3.33	2.9	Cs 14.5	S 0.25	0.51
			Pb 6.2	Sr 4.63	4.30
Total (%)	100	100		Ti 14.51	55.26

well known in potassium feldspars and muscovite [e.g., Ref. [3]. In addition, for the quartz case, other centers were traditionally found to be responsible for the emissions peaking at 285 and 560 nm, such as oxygen vacancy and self-trapped exciton, correspondingly [20]. Because these similarities between CL spectra of these paragenetic quartz and K-aluminosilicate minerals (Fig. 1), it was decided to re-investigate these unusual quartz spectra by performing extra experimental CL recording on several quartz-adularia veins.

Fig. 2 depicts different cases of quartz spectra, as follows: (1) EDS-CL analyses taken into quartz crystal pristine faces in which the 380 nm spectral CL peak suggests $[\text{AlO}]^{\circ}/\text{alkali}^{+}$ defects, (2) EDS-CL analyses taken from massive quartz veins exhibiting low CL emission an typical spectral features of quartz and (3) EDS-CL analyses of quartz micro-inclusions into K-feldspar masses displaying large 285 and 560 nm peaks together with the characteristic 380 and 430 nm peaks. The experimental suggestion to obtain this specific spectrum is to analyze quartz micro-crystals included in K-feldspar containing thallium, obviously genetically associated with neighbouring metal sulfide mineralizations. In the muscovite cases it is interesting to note the Tl^{+} signals exist with the crystallographic orientation (0 1 0) and not (0 0 1). Not representative is the absence of iron in these brown feldspar masses. EDS spot

analyses show the iron is mainly concentrated in mineralogical phases, such as hematite. Table 1 shows EDS analyses of micro-nodules of Mn–Fe–Pb without thallium and Mn–Fe nodules with 1.81% of thallium and accessory metals such as Ba–Zn–Cu, Pb oxide, BaSO₄ and calcium phosphate probable apatite. Table 2 records chemical analyses of adularia masses by EMPA, XRF and ICP-OES to improve the bulk chemical information for the detailed studied sample of K-feldspar, i.e., brown adularia. One can observe the following relevant items: 1. EMPA (i) the adularia matrix shows 0.03% MnO enough to produce the 560 nm CL peak, (ii) 0.03% Na₂O from albite micro-exsolutions, (iii) 0.03% FeO_t from the background adularia matrix. 0.01% CaO and 0.02% P₂O₅ as probable apatite micro-crysts. (iv) 0.01% TiO₂ also observed under ESEM-EDS and (v) 0.01% F and 0.02% Cl as volatile gases of the genetic hydrothermal solution. 2. XRF: The X-Ray Fluorescence Spectrometry of 8 g of adularia using routine analytical recipes for silicate samples confirms important amounts of iron in sample (~0.3%), accessory Na (~0.17%), Rb (~782 ppm), Cs (~14 ppm), Cr (~0.12 ppm), and finally, 3. ICP-OES analyses of dissolved adularia sample confirm the Fe, Mn relevant presence together with Li (~19 ppm) and Tl (~14 ppm). The comparative ICP-OES analyses of both samples, pale brown adularia and dark brown adularia (more metallized)

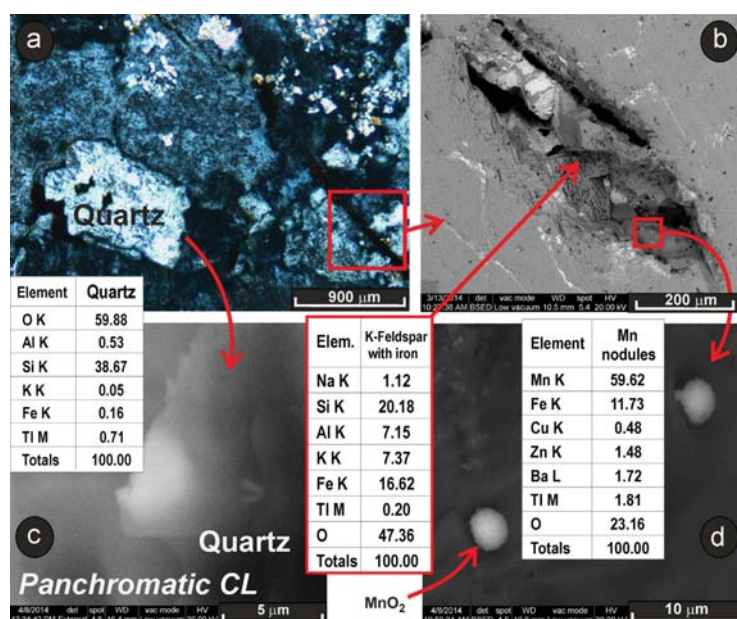


Fig. 3. Metasomatic adularia K-feldspar under the microscopes: (a) Optical microscope image with crossed polarizers, (b) Backscattering ESEM highlighting a pocket with recent hydrothermal mineral phases such as manganese-iron nodules, (c) Panchromatic cathodoluminescence plot of a quartz crystal with luminescent areas and thallium content (by EDS), (d) Backscattering image detail of the manganese-iron nodules including thallium clusters with (EDS 1.8%).

raise near all metal contents, e.g., Tl reaching up the 55 ppm and Mn 408 ppm (Table 2).

3.2. Field study of the thallium-bearing aluminosilicates in hydrothermalized pegmatite veins

Consequent on the significant detection of the spectra CL of thallium-bearing silicates, the original sources of the sedimentary grains were explored, together with a previously studied iron adularia specimen taken from pegmatite-hydrothermal bodies of the same Verdugal area (Guadalix, Madrid). The latter samples have data that was interpreted to connect the twinning and the UV band via undefined structural defects located in twin-domains [16]. The field study of the hydrothermal veins including hydrous thallium-manganese complexes bonded to potassium-bearing aluminosilicates with intense spectral luminescence bands at 285 and 560 nm shows the following features: (1) The field work on the surrounding the metamorphic gneissic rocks of the Verdugal area revealed geological faults and fissures up to hundred of meters filled by (i) granitic porphyde veins, (ii) pegmatite bodies of quartz, feldspar, moscovite and accessory triplite and beryl, (iii) hydrothermal quartz veins with Ba-F-Pb, (iv) hydrothermal quartz veins with W-Sn-Bi-Cu-As-Mo parageneses. (2) The silicate samples for this study were collected in one of these pegmatite bodies including late episyenite micro-veins of adularia feldspar result of fluid-rock interaction after solidification at low temperatures. (3) These episyenite micro-veins of quartz and reddish (iron stained) adularia exhibit cavities with micro-crysts of TiO_2 , BaSO_4 , CaPO_4 , K/Na feldspars and SiO_2 under the ESEM-EDS microscope. Accordingly, we analyzed thallium-bearing aluminosilicate specimens of adularia, albite, moscovite and defective quartz collected from both areas: secondary soils and primary pegmatite-episyenite bodies containing and exhibiting detached 280 nm and 560 nm spectral luminescence band emissions attributable to thallium-manganese complexes. Fig. 3a and b shows images taken under the optical polarizing microscope and electron microscope

showing details on the primary mineral association formed by pegmatite-hydrothermal mechanisms forming cavities, e.g., adularia, albite, quartz, goethite, and mineral infills, e.g., manganese oxo-hydroxide nodules. Fig. 3c shows a panchromatic CL plot used for searching thallium-manganese complexes in the most luminescent areas and Fig. 3d from Fig. 3b represents manganese nodules in which we found thallium-rich clusters coupled to these manganese masses. Exploring this mineral association with the EDS chemical probe is frequent to detect thallium in specimens of K-feldspar, quartz, (0 1 0)-moscovite and manganese nodules (EDS analyses in Fig. 3).

3.3. DTA-TG analyses of adularia pulverized aliquots

The DTA curve (Fig. 4) shows a broad endothermic peak at ca. 320 °C and a TG slope from ca. 200–800 °C (3 wt%) attributed to the releasing of hydroxyl and H_2O groups. The DTA variations observed at ca. 100 °C can be explained by the initial loss of molecular water followed by breaking of hydroxyl groups at higher temperature. These specimens of nominally non-hydrous K-feldspar display variable amounts of water from 2% up to 7% along with several analyzed samples of these K-feldspar samples. The TG curve displays an initial rising only attributable to an internal misfit in the TG analyzer observed in many other samples since beyond 200 °C the adularia sample drops its weight progressively from 100% to 97% along a continuous slope by a probable escape of water and hydroxyl groups by complex textural micro-pathways. Simultaneously the DTA curve grows progressively by probable crystalline re-arrangements of the alkali-iron-manganese complexes, e.g., producing anhydrous oxide phases.

3.4. Spectral radioluminescence of adularia under controlled temperature from RT to 400 °C

Radioluminescence emission measurements produced by X-irradiation (RL) on an adularia fresh fragment are shown in Fig. 4a

and b as isometric plots of RL signal against wavelength and temperature. The RL recordings were taken as sample heating from room temperature to 400 °C (Fig. 4a) and then followed by measurement whilst the sample was cooling (Fig. 4b). The differences offer an estimate of irreversible damage caused during both heat and X-irradiation. These thallium-rich K-feldspars, despite their high contents of iron, e.g., ~0.5%, display strong RL signals peaked at 285 nm and 560 nm along with temperature variations. At first sight the RL isometric plots might be assumed to show that the RL emission intensity of the 285 nm peak rises up to ca. 300 °C and then goes down in good agreement with the DTA-TG results and a suitable dehydration process. In this experiment, the RL emission must be dominated by the internal substrate since X-irradiation is a much more penetrative stimulation source in comparison with the electron-beam of the cathodoluminescence

technique. Fig. 4a displays a second 560 nm band attributable to Mn^{2+} centers more linked with the aluminosilicate lattice and independent of the hydroxyl groups in both cases, as sample heating and cooling. Fig. 4b clearly shows the same aliquot sample heated up to 400 °C, X-irradiated and dehydrated since it returns to room temperature by a different way, more homogeneous in the 560 nm case and a 385 nm peak including a final crop up of intensity near the room temperature. When discussing luminescence bands and their associated defect sites of this example of RL from adularia as heating and cooling one may suggest that responsible defect types of the 560 nm and 385 nm peaks are not only surficial complexes, but also possible internal clusters or isolated substitutional point defects inside the crystal. The intrinsic heterogeneous and irregular microstructure with many twin domains of this adularia sample containing water losses of ~3% define a superlattice in which hydrous manganese complexes could be included.

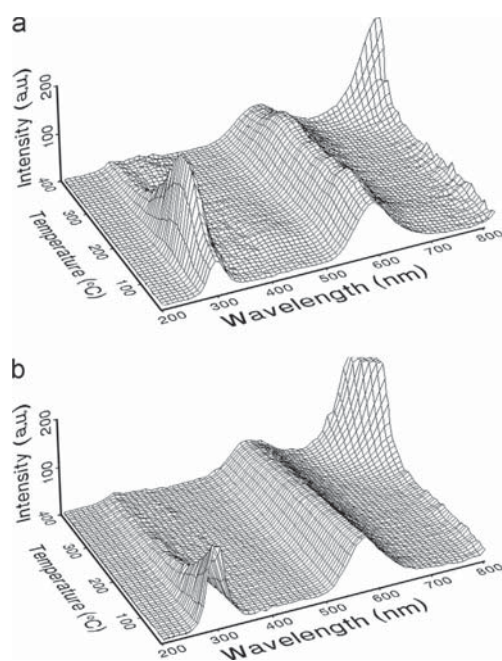


Fig. 4. Differential and Thermogravimetric Analyses of a powdered adularia aliquot.

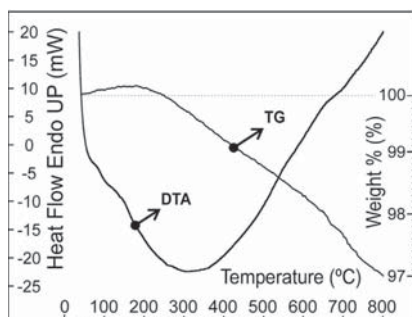


Fig. 5. Spectra radioluminescence signals from an adularia fresh fragment recorded at 50 °C/min. The X-ray dose rate is 20 Gy/min, (a) as sample heating from RT up to 400 °C and (b) whilst sample cooling from 400 °C down to RT. Note the RL behavior before and after dehydration.

3.5. Mössbauer spectrum of the adularia sample at room temperature

The Mössbauer spectrum recorded from the sample is shown in Fig. 5. The low signal-to-noise ratio is due to the low iron content of the material examined. The spectrum shows a well-defined magnetic sextet and two paramagnetic doublets. The Mössbauer parameters ($\delta=0.39 \text{ mm s}^{-1}$, $2\epsilon=-0.17 \text{ mm s}^{-1}$, $H=51.0 \text{ T}$) of the sextet, whose relative area amounts up to 46% of the total spectral area, are characteristic of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). The most intense doublet (30%) has hyperfine parameters ($\delta=1.16 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta=3.05 \text{ mm s}^{-1}$) which are typical of Fe^{2+} in octahedral coordination while the Mössbauer parameters ($\delta=0.39 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta=0.84 \text{ mm s}^{-1}$) of the remaining doublet (24%) correspond to Fe^{3+} species in octahedral oxygen coordination. Since the data have been recorded only at room temperature, the nature of this ferric doublet remains uncertain. It might arise from a superparamagnetic ferric oxide or from an octahedral ferric species within a silicate framework. In any case, one can state that the sample contains around 70% of ferric components (46% due to the oxide hematite) and 30% of ferrous components.

3.6. XPS Mn (2p) spectrum of the adularia sample at room temperature

The Mn 2p XPS data recorded from the second sample are shown in Fig. 6. The spectrum is composed by a spin-orbit doublet

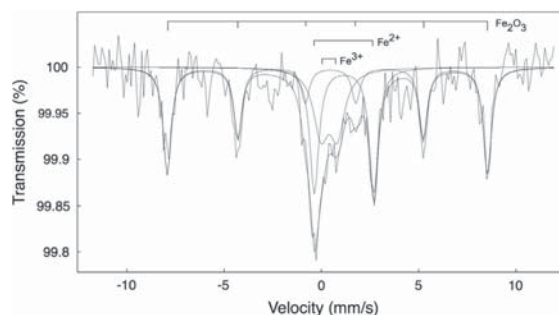


Fig. 6. 57-Mössbauer spectrum of an aliquot of pulverized adularia K-feldspar recorded at room temperature. The sample contains super-paramagnetic ferric oxide and/or octahedral ferric species in the aluminosilicate framework, ca. 70% of ferric components, being 46% due to the oxide hematite, and 30% of ferrous components.

plus clear shake-up satellite structure ~ 4 eV above the main photoemission lines. The identification of the chemical state of Mn from the binding energies of the Mn $2p_{3/2}$ and Mn $2p_{1/2}$ core-level lines (641.8 eV and 653.7 eV) is somehow complicated since Mn^{2+} and Mn^{3+} show very small differences in their binding energy values. For example, binding energy values of 641.7 eV, 641.9 eV and 641.7 eV have been reported for the Mn $2p_{3/2}$ line of MnO [21,22], Mn_3O_4 [22] and Mn_2O_3 [23], respectively. However, in the present case, the evidence of satellite structure allows the unequivocal identification of Mn^{2+} in the sample [24] since Mn^{3+} and Mn^{4+} -containing compounds do not show such satellite peaks.

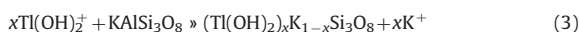
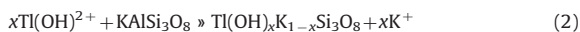
4. Discussion

These well known reddish (iron $\sim 0.2\%$) adularia specimens from Guadalix (Madrid) display an intense luminescence spectrum with two coupled emission bands at 285 nm and 560 nm which has not been adequately explained although mentioned in several papers [16,25–27]. These brown feldspar specimens give the impression that they do not behave in the classical luminescence manner, in which one expects the iron to behave as a luminescence killer and the crystalline structure role given that identical and less intense spectral CL curves are also observed from other neighboring silicate surfaces. The strong luminescence together with the large quantity of iron and brown color can be explained from the presence of submicroscopic inclusions of iron oxides within feldspars, which influence the chemical microanalysis, but do not contribute to luminescence quenching. Pairing, clustering or precipitation of impurities can all reduce luminescence efficiency [28]. In accordance with the table of luminescence emission bands in feldspar minerals and related defects [6] the 280 nm luminescence emission is assigned to Tl^{1+} and Pb^{2+} in feldspar T-sites, as previously suggested several authors [29,30] as well as the 550–570 nm band to Mn^{2+} in T-sites [31]. The experimental thallium detection in the ESEM device, by EDS analysis and CL (285 nm), is more closely linked to feldspar phases in comparison to the other paragenetic minerals such as quartz and moscovite. The K-feldspar slicing creates new surfaces including potential Fe and Ti in T-sites and Ba, Sr, Rb, Mn, REE, Tl, Pb in M-sites [6] exposed to weathering. Obviously, the quick adsorption of the hydroxyl groups provides active photo-catalytic properties to these surfaces in which important redox species such as Mn^{2+} and Tl^{1+} are reasonably involved. Tl^{1+} and Tl^{3+} are the two oxidation states of thallium; Tl^{1+} has similar chemical properties and ionic radii to K^{1+} while Tl^{3+} is more akin to Al^{3+} , Tl^{1+} form more stable compounds than Tl^{3+} which has strong oxidizing properties and changes to the monovalent state Tl^{1+} , accordingly in the oxidized Guadalix episyenite micro-veins give little room for the Tl^{3+} survival since Tl^{1+} is the most commonly occurring specie of thallium in most natural environments [32]. The coexistence of Tl and Mn atoms in M-sites of the adularia lattice was promoted by the selective capture of Tl^{1+} from aqueous solutions by amorphous hydrous manganese dioxide during the hydrothermal formation of the Guadalix adularia. The adsorption process of Tl^{1+} onto hydrous manganese dioxide is quick, pH-dependent, exothermic and spontaneous [33] and botryoidal micro-masses of manganese oxide can be observed under ESEM and analyzed by analysis in adularia pockets together with other hydrothermal metasomatic phases such as SiO_2 , $BaSO_4$, TiO_2 and $CaPO_4$ (Fig. 2d). The sorption mechanism of the inner sphere complexation involve ion exchange interaction between Tl^{1+} and hydrogen ions binding on the O atoms of Mn–OH groups; these Mn–OH groups and Mn–O bonds of MnO_6 octahedra are also implicated in the Tl^{1+} sorption [34]. Despite these complex surficial features onto

adularia surface involving Mn^{2+} and hydroxyl groups, Tl^{1+} ions in feldspar M-sites are coordinated by nine oxygen atoms producing a “inert-pair effect” of Tl^{1+} involving an irregular coordination environment of anions around this atom and the extremely distortion of the Tl–O polyhedra [34] facilitating a powerful luminescence observed under various luminescence stimulation sources, such as heating, electron-beam, X-irradiation, etc. Probably this light emission is produced by thallium–manganese electron-pair mechanisms. This pairing of thallium–manganese electrons is a result of the Pauli exclusion principle and is the consequence of the localization of one electron of each spin to a particular region of space, e.g., in T-sites. The existence of Tl, Mn and Fe into the analyzed hydrous adularia K-feldspar specimens can be explained by adsorption processes during their hydrothermal formation. The Tl^{1+} adsorption onto the growing feldspar surface can be expressed as follows:



In oxydizing genetic environments, ions Tl^{3+} could also be adsorbed along different ways [34], as follows:



At high Tl^{3+} equilibrium concentration, the adsorption capacity of Tl^{3+} increased almost linearly with initial concentration, due to precipitation of Tl^{3+} onto K-feldspar surfaces [35]. The co-precipitation of Fe and Mn ions and Tl^{3+} could be produced because of the abundant hydroxyl groups play important roles in co-precipitation processes [36]. Resembling the model provided from adsorption mechanisms of Tl^{1+} and Tl^{3+} by titanate nanotubes, including ion-exchange and co-precipitation [35] one may apply the concepts to the present adularia samples. In these specimens one previously observed more intense UV luminescence from twin-domain and/or crystal boundaries [16] richer in Na^+ and hydroxyl groups in which the ion-exchanges occur, including Tl^{1+} and not in the basic skeleton of the feldspar lattice. Conversely, for the Tl^{3+} case, the situation is different on K-feldspar surfaces on which $Tl(OH)_3$ precipitates. The intense luminescence emission observed in these reddish (iron $\sim 0.2\%$) adularia specimens from two emission bands at 285 nm and 560 nm can be associated with Tl^{1+} and Mn^{2+} respectively in accordance with the previous published assignments, but the analytical results on Guadalix adularias suggest hydroxylized manganese–thallium complexes are sited out of the well-organized crystalline structures. Very similar 3D RL spectra were noted on analyzing hydrothermal transparent albites [37] with bands peaked at 290, 560 and 720 nm associated with the presence of Na^+ , Mn^{2+} and Fe^{3+} . However, at that time it was suggested that UV emission in alkali feldspars was linked with the motion of sodium atoms into the interphases to explain the large thermolability [37]; nowadays, one suggests that RL spectral band at 290 nm is linked to hydrous thallium–hydroxyl complexes. The Mössbauer spectrum of the iron-adularia sample suggests ca. 70% of ferric components (46% due to the oxide hematite) and 30% of ferrous components, i.e., a superparamagnetic ferric oxide or octahedral ferric species within a silicate framework (Fig. 7). In addition; the ESEM observation of these adularia specimens with Na-feldspar exsolution lamellae shows micro-crystals of TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , $BaSO_4$ (EDS data) mobilized during the hydrothermal K-feldspar metasomatism. These parageneses produced by hydrothermal processes are very similar to those studied in recent experimental studies [38]. The abundant presence of iron and the brown colors can be attributed to these submicroscopic inclusions of iron oxides detectable in the optical and chemical microanalysis, but do not contribute to the luminescence emission. The XPS Mn (2p) spectrum of the adularia sample at room temperature is

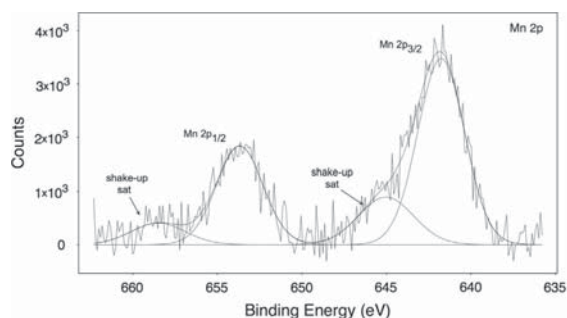


Fig. 7. X-Ray Photoelectron Mn 2p spectrum of the adularia sample. It is composed by a spin-orbit doublet plus clear shake-up satellite structure ~ 4 eV above the main photoemission lines pointing to only Mn^{2+} in good agreement with the observed luminescence emission at 560 nm for aluminosilicates produced by the Mn^{2+} transition ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ of Mn^{4+} .

composed by a spin-orbit doublet plus clear shake-up satellite structure ~ 4 eV above the main photoemission lines pointing to only Mn^{2+} in the adularia sample in good agreement with the observed green luminescence at 560 nm for aluminosilicates produced by the Mn^{2+} transition ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ of Mn^{4+} tetrahedrally coordinated with oxygens [39].

In the Guadalix case, the amazing resemblance of the spectra luminescence of Ti^{+} and Mn^{2+} of quartz, adularia and muscovite as responsible centers for the emissions peaking at 285 and 560 nm requires a detailed discussion of this unusual observation. This specific spectra CL emission collected from quartz micro-grains with accesorial amounts of Al, K and Ti detected by the EDS probe (Fig. 2) suggest the following comments: (1) the latest specific experimental CL data on Guadalix quartz samples disregard the crystal faces and suggest that large quartz masses are the main focus of interest the quartz micro-grains included in K-feldspar, (2) Ti^{+} and Mn^{2+} centers operate by linking to each other in all the K-aluminosilicated samples and they are not totally included in the quartz matrix, (3) in this specific case, one may suggest a greater influence of Ti^{+} and Mn^{2+} centers in the CL emission than the well known oxygen vacancy and self-trapped exciton centers [20], probably from undetected K-feldspar clusters in quartz, and (4) the new experimental CL spectra taken from micro-quartz samples suggests an exciting possibility of further research in which one tries to obtain the same spectra CL from clean brazilian surfaces via synthetic hydrothermal implantation of Ti^{+} and Mn^{2+} centers.

5. Conclusions

Spectral CL plots of quartz, adularia and moscovite with accesorial thallium show resemblances to each other and (Fig. 1) raised the following possibilities: (1) Different crystallographic lattices of feldspar, quartz and moscovite displaying similar CL spectra, (2) The ESEM-EDS probe detected frequent thallium element coupled to potassium-bearing aluminosilicate phases such as K-feldspar, quartz with $[\text{AlO}_4/\text{K}^{+}]$ centers and moscovite, (3) The K-aluminosilicate phases with accesorial thallium contain also detectable hydroxyl groups, (4) Apparently, the iron content of these phases does not act as a luminescence killer since one observes iron-rich K-feldspar specimens with thallium exhibiting intense luminescence emission, (5) The EDS probe also detected thallium micro-clusters in hydrous manganese masses associated with pockets into the adularia masses, and (6) Illite and moscovite samples luminescence display spectral CL bands at 285 and 560 nm but just only along the (0 1 0) orientation not along with

the (0 0 1) orientation. In short, The Ti^{+} versus K^{+} cation isomorphism seems the physical anchorage of the luminogenous hydrous thallium–manganese complexes to the potassium-bearing aluminosilicate surfaces and internal clusters. The CL emission bands at 285 and 560 nm of these complexes together with the EDS detection of thallium could be a fast measurement of thallium element for further studies involving this toxic element.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness within the research projects CGL2010-17434 and MAT2012-3804-C04-01. Auhtor M.A. Gomez-Gonzalez was supported by the Ph.D. Fellowship Program FPI (BES-2011-046461). We are grateful to Marta Furio, Alberto Jorge and Laura Tormo for his assistance in the ESEM-CL analyses performed at the Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC, Madrid) and to the "Servicio de Ionómica" of the CEBAS-CSIC institute for the ICP-OES determinations.

References

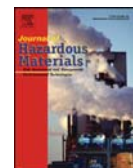
- [1] E. Hirschlaff Hutten, P. Pringsheim, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 241.
- [2] R.E. Curtice, A.B. Scott, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1383.
- [3] B.S. Gorobets, A.A. Rogojine, *Luminescent Spectra of Minerals*, All-Russia Institute of Mineral Resources (VIMS), Moscow (2002) 549 (Book).
- [4] G.V. Voitkevich, A.V. Kokin, A.E. Miroshnikov, V.G. Prokhorov, *Handbook of Geochemistry*, Nedra, Moscow (1990) 480.
- [5] I. Jaek, G. Hütt, E. Vasilchenko, V. Nagirnyi, S. Zazubovich, V. Seeman, *J. Lumin.* 72–74 (1997) 681.
- [6] J. Götz, *Microsc. Microanal.* 18 (2012) 1270.
- [7] M. Ikramuddin, Y. Asmeron, P.M. Nordstrom, K.P. Kinart, W.M. Martin, S.J.M. Digby, D.D. Elder, W.F. Nijak, A.A. Afemari, *J. Geochem. Explor.* 19 (1983) 465.
- [8] J.V. Smith, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95 (1998) 3366.
- [9] M.L. Clarke, H.M. Rendell, L. Sanchez-Muñoz, J. Garcia-Guinea, *Radiat. Meas.* 27 (1997) 137.
- [10] M.L. Clarke, H.M. Rendell (Special Publications), *J. Geol. Soc. Lond.* 166 (2000) 69.
- [11] K.K. Zhiron, S.M. Stishov, *Geokimiya* 1 (1965) 32 (in Russian).
- [12] N.P. Kapustin, Dependence of Colour of Amazonite on Rubidium Content of the Mineral, 3, *Izvestia Akademii Nauk SSSR, Geologicheskaya, Seriya* (1939) 111–115.
- [13] S.R. Taylor, K.S. Heier, T.L. Sverdrup, *Nor. Geologisk Tidsskr.* 40 (1960) 133.
- [14] E.E. Foord, R.F. Martin, *Miner. Record* 10 (1979) 373.
- [15] M. Tabai, S. Shionoya, H. Ohmatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 14 (1975) 240.
- [16] L. Sanchez-Munoz, J. Garcia-Guinea, J. Sanz, V. Correcher, A. Delgado, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3336.
- [17] M.R. Khanlary, P.D. Townsend, J.E. Townsend, *J. Phys. D* 26 (1993) 371.
- [18] M. Helmhart, P.A. O'Day, J. Garcia-Guinea, S. Serrano, F. Garrido, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76 (2012) 449.
- [19] L. Recio-Vazquez, J. Garcia-Guinea, P. Carral, A.M. Alvarez, F. Garrido, *Water Air Soil Pollut.* 214 (2011) 307.
- [20] J. Götz (Ph.D. thesis), Cathodoluminescence Microscopy and Spectroscopy in Applied Mineralogy, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Germany, 2000.
- [21] B.J. Tan, K.J. Klabunde, P.M.A. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 855.
- [22] R.O. Ansell, T. Dickinson, A.F. Povey, *Corros. Sci.* 18 (1978) 245.
- [23] V. Di Castro, G. Polzonetti, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 48 (1989) 117.
- [24] B. Wallbank, I.G. Main, C.E. Johnson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 5 (1974) 259.
- [25] J. Garcia-Guinea, H.M. Rendell, L. Sanchez-Muñoz, *Radiat. Prot. Dosim.* 66 (1996) 395.
- [26] J. Garcia-Guinea, P.D. Townsend, L. Sanchez-Munoz, J.M. Rojo, *Phys. Chem. Miner.* 26 (1999) 658.
- [27] V. Correcher, L. Sanchez-Muñoz, J. Garcia-Guinea, D. Benavente, A. Delgado, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 780.
- [28] R.J. Brooks, A.A. Finch, D.E. Hole, P.D. Townsend, Z.L. Wu, *Contrib. Mineral. Pet.* 143 (2002) 484.
- [29] A.N. Tarashchan, A.I. Serebrennikov, A.N. Platonov, *Const. Prop. Miner.* 7 (1973) 106 (in Russian).
- [30] B.S. Gorobets, M.L. Gaft, A.M. Podolskiy, *Luminescence of Minerals and Ores*, Ministry of Geology, Moscow, 1989 (in Russian).
- [31] R.F. Sippel, A.B. Spencer, Luminescence petrography and properties of lunar crystalline rocks and meteorites, in: *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, 3, 1970, pp. 2413–2426.
- [32] T.S. Lin, J. Nriagu, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3394.

- [33] S. Wan, M. Ma, L. Lv, L. Qian, S. Xu, Y. Xue, Z. Ma, Chem. Eng. J. 239 (2014) 200.
- [34] A. Kyono, M. Kimata, Eur. J. Mineral. 13 (2001) 849.
- [35] J. Liu, J. Wang, Y. Chen, J. Qi, H. Lippold, C. Wang, Clean Soil Air Water 38 (2010) 909.
- [36] H.B. Bradl, J. Colloid Interface Sci. 277 (2004) 1.
- [37] N. Can, J. Garcia-Guinea, R. Klbar, A. Cetin, M. Ayvacikli, P.D. Townsend., Radiat. Meas. 46 (2011) 655.
- [38] N. Norberg, D. Harlov, G. Neusser, R. Wirth, D. Rhede, Eur. J. Mineral. 26 (2014) 71.
- [39] N. Zotov, Y. Yanev, B. Piriou, Phys. Chem. Miner. 29 (2002) 291.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Arsenic speciation in the dispersible colloidal fraction of soils from a mine-impacted creek

Susana Serrano^a, Miguel Angel Gomez-Gonzalez^b, Peggy A. O'Day^c, Francisco Laborda^d, Eduardo Bolea^d, Fernando Garrido^{b,*}^a Institute of Agrochemistry and Food Technology, CSIC, Agustín Escardino 7, 46980 Paterna, Valencia, Spain^b National Museum of Natural Sciences, CSIC, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain^c School of Natural Sciences, University of California, Merced, CA 95343, USA^d Group of Analytical Spectroscopy and Sensors (GEAS), Institute of Environmental Sciences (IUCA), University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

H I G H L I G H T S

- Nanoparticle scorodite may dissolve from mine wastes and release As down-gradient.
- Large fractions of total As in soils may be associated with dispersible colloids.
- Up to one third of total As in soils was associated with the colloid fraction.
- AsFIFFF-ICP-MS and XAS provides information on the partitioning of contaminants in colloids.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 3 July 2014

Received in revised form

21 November 2014

Accepted 15 December 2014

Available online 17 December 2014

A B S T R A C T

Arsenic and iron speciation in the dispersible colloid fraction (DCF; 10–1000 nm) from an As-rich mine waste pile, sediments of a streambed that collects runoff from waste pile, the streambed subsoil, and the sediments of a downstream pond were investigated by combining asymmetrical-flow field-flow fractionation (AsFIFFF)/inductively-coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray absorption (XAS) spectroscopy. Calcium, Fe and As (Fe/As molar ratio ~ 1) were the main components of the DCF from waste pile. TEM/EDS and As and Fe XAS analysis revealed the presence of nanoparticle scorodite in this same DCF, as well as Fe nanoparticles in all samples downstream of the waste pile. Arsenic and Fe XAS showed As(V) adsorbed onto nanoparticulate ferrihydrite in the DCF of downstream samples. Micro-X-ray fluorescence indicated a strong correlation between Fe and As in phyllosilicate/Fe³⁺ (oxi) hydroxide aggregates from the sediment pond. Fractionation analysis showed the mean particle size of the DCF from the streambed sample to be smaller than that of the streambed subsoil and sediment ponds samples. These results show that an important and variable fraction of As may be bound to dispersible colloids that can be released from contaminated soils and transported downstream in natural systems.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Understanding the release of colloids from soils and sediments, and their association with contaminants, is essential when evaluating pollutant transport processes [1–7]. The *in situ* mobilization and transport of colloids in soils depends on the latter's physico-chemical characteristics (presence of organic matter, clay minerals,

pH, ionic strength, etc.), and the reigning hydrodynamic conditions (flow velocity and soil saturation) [8,9]. Once a colloid has been mobilized, its transport is controlled by its size and stability in solution, i.e., its tendency to aggregate. Aggregation is controlled mainly by the balance of attractive and repulsive forces between particles [10]. The presence in solution of ions of opposite charge to those on the surface of a colloid, and an increment in the ionic strength of the soil solution and/or any runoff, increases aggregation, while the surface coating of colloids with organic matter enhances colloid stability [11]. Colloids can strongly bind metals and other pollutants in soils and aquifers. In soils and sediments

* Corresponding author. Tel.: +34 917 452500; fax: +34 915 640800.

E-mail address: fernando.garrido@mncn.csic.es (F. Garrido).

impacted by mining wastes, the mobility of As and other metals is affected by the release and transport of nanoparticles from the soils and As-colloid adsorption phenomena.

The characterization of natural colloids requires the use of fractionation and analytical techniques that minimize sample perturbation. One option is asymmetrical-flow field-flow fractionation (AsFIFFF), in which colloids are separated according to their diffusion against a flow-field perpendicular to a carrier flow [12,13]. The AsFIFFF has been used couple to inductively-coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS) to determine the elemental composition of colloids and their particle size distribution [12,14,15]. This allows the relationship between trace metal(oids) concentrations and colloid particle size to be established. However, elemental analysis alone provides no information about the molecular-scale chemical association of metal(oids) and colloids, which determines the potential bioavailability and health impacts of dispersed contaminants, and helps predict metal–colloid stability.

Synchrotron X-ray methods have been used to characterize natural colloids and their association with As in mine systems. Slowey et al. [16] described the transport of As(V) when adsorbed onto colloidal ferrihydrite and jarosite in columns packed with mine tailings. Zanker et al. [17] showed that mine wastes contained As within nanometer jarosite-like particles. Additionally, AsFIFFF/ICP–MS has revealed colloid-bound As in abandoned mine tailings [7], while selective sequential extraction, high resolution ICP–MS and transmission electron microscopy (TEM) [18] have revealed nanoparticles sequestered by metal-contaminated mine sediments.

In this work, the dispersible colloid fractions (DCF) (10–1000 nm) of a mine waste pile and its adjacent sediments and soils were examined to determine their elemental and mineral composition as a function of colloid size. The As and Fe speciation were also examined, as was the partitioning of As and companion metals between the DCF and the fraction of their total amount that remained dissolved. Understanding the relationship between the composition of natural colloids, and soils and sediments properties, as well as the colloid–contaminant association, is crucial in contaminant transport studies.

2. Materials and methods

2.1. Sample collection and description

Samples were collected from an abandoned smelting factory in Guadalix de la Sierra (Madrid, Spain) where arsenopyrite encapsulated in quartz was mined and processed for wolfram extraction

during the Second World War (Fig. 1). Arsenic-rich residues were dumped nearby and pose a public health problem [19]. Four types of sample were collected: (1) samples (0–10 cm depth) from the main waste pile (WP) [19] (dumped on the soil surface); (2) sediments from the bed of a small stream originating at the WP that collects runoff (samples RB2 at 17 m from the WP and at 0–5 cm depth, and RB at 26 m from WP and at 0–10 cm depth); (3) the streambed subsoil (SS) (at 26 m from the WP and at 10–20 cm depth of), and (4), the sediment from a downstream pond (SP) (at 58 m from the WP and at a depth of 0–5 cm) that collects runoff from the stream (Fig. 1). Characterization methods are described in the electronic annex (EA).

2.2. Dispersible colloid fraction: preparation and pre-fractionation

The maximum amount (mg kg^{-1} soil) of potentially releasable colloids from the different samples was termed dispersible colloid fraction (DCF). The DCF was extracted from all samples based on a protocol described elsewhere [13] with modifications (Fig. 2). Preparation and pre-fractionation methods are given in EA.

2.3. Colloid characterization

2.3.1. AsFIFFF–ICP–MS

The distribution of particle size and the concentration of associated metal(oid)s in the <1000 nm fraction was determined by AsFIFFF–ICP–MS (see Table EA-2 for operating conditions).

In AsFIFFF, a surfactant (SDS, 0.01% w/v) adjusted to pH 4.5 (close to the original pH) was used as a carrier solution for the <1000 nm fraction from the WP, RB2, RB and SS samples; for the SP sample it was adjusted to pH 6.5. The carrier was degassed by an on-line vacuum degasser prior to use. Sample loops of 20 and 100 μL were used throughout depending on the element concentrations detected [20]. Colloid sizes and calibration standards; (details in EA) were detected using a UV–vis diode array detector (Shimadzu). On-line multi-element quantification was performed using an ELAN DRC-e ICP–MS (PerkinElmer). The samples were introduced into the ICP–MS using a glass concentric slurry nebulizer and a cyclonic spray chamber (glass expansion). An internal standard solution of 50 ng mL^{-1} Rh (Merck) was pumped into the mobile phase at 0.3 mL min^{-1} for correction of instrumental drift. ICP–MS data acquisition and recovery calculation details are in Table EA-3.

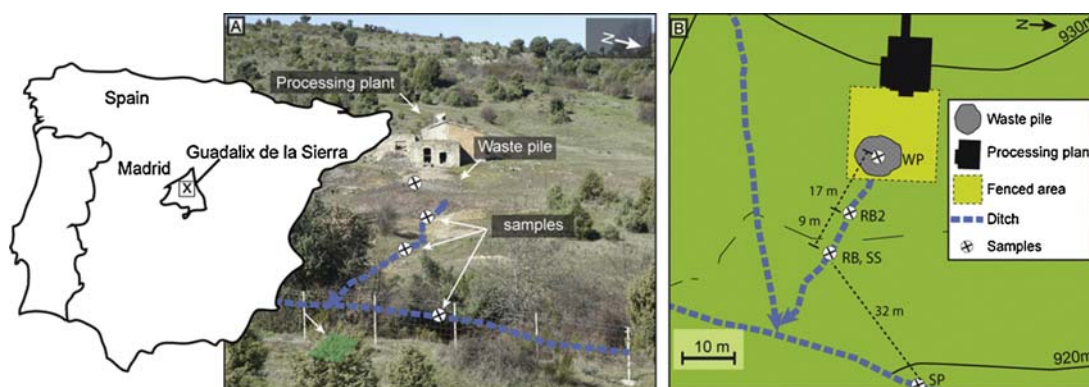


Fig. 1. Location of the area of study. A: abandoned processing plant with waste pile in the foreground. B: plan of sampling locations (WP, RB2, RB, SS, SP).

Table 1Dispersible colloid fraction (10–1000 nm) properties (mean \pm std dev, $n=3$).

Sample	WP	RB2	RB	SS	SP
Colloidal mass (mg/kg sample)	2636 \pm 494	840 \pm 126	7501 \pm 849	4884 \pm 710	17645 \pm 264
As (mol/kg colloid)	0.25 \pm 0.004	0.08 \pm 0.007	0.07 \pm 0.015	0.02 \pm 0.002	0.01 \pm 0.04
Fe (mol/kg colloid)	0.27 \pm 0.014	0.57 \pm 0.022	3.97 \pm 0.084	0.96 \pm 0.128	1.08 \pm 2.20
Ca (mol/kg colloid)	3.55 \pm 1.39	0.30 \pm 0.066	0.04 \pm 0.001	0.15 \pm 0.001	0.09 \pm 0.28
Al (mol/kg colloid)	b.d.	1.54 \pm 0.076	4.27 \pm 0.078	6.57 \pm 0.07	4.25 \pm 3.99
Cu (mol/kg colloid)	b.d.	b.d.	0.02 \pm 0.000	0.05 \pm 0.002	2.7 $\times 10^{-3} \pm 0.01$
Zn (mol/kg colloid)	b.d.	0.01 $\pm 5 \times 10^{-4}$	6.9 $\times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$	5.5 $\times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-5}$	2.1 $\times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-3}$
Pb (mol/kg colloid)	5.3 $\times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
C (mol/kg colloid)	0.67 \pm 0.002	–	0.7 \pm 0.002	0.6 \pm 0.0092	3.49 \pm 0.02

b.d.: below detection limit; –: not detected.

2.3.2. Element concentrations

The element concentrations of the DCF of each sample were analyzed using an OPTIMA 4300DV ICP-optical emission spectrometer (ICP-OES) (PerkinElmer) after microwave digestion with HF + HNO₃ + HCl followed by H₃BO₃. The DFs (<10 nm fractions) were analyzed using an ELAN DRC-e ICP-MS spectrometer (PerkinElmer).

The total carbon concentration in the DCF was determined by combustion using a 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer (PerkinElmer). The mass retained on the ultrafiltration membranes was determined gravimetrically.

2.3.3. Transmission electron microscopy

Aliquots of the <1000 nm fraction from the WP, RB and SS were examined using a CM200FEG transmission electron microscope (TEM) (Philips,) (See EA).

2.3.4. Microfocused synchrotron X-ray fluorescence

Chemical mapping was performed on the <1000 nm SP fraction using synchrotron microfocused X-ray fluorescence (μ XRF) at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) laboratory (on Beamline 2–3) (See EA).

2.3.5. Arsenic and iron X-ray absorption spectroscopy

Arsenic and Fe K-edge spectra of DCF samples, and of a reference DCF sample of As adsorbed onto ferrihydrite (termed As(V).Fh.coll; see EA for details), were collected at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF; 6 GeV, 100 mA) (bending-magnet BM25A Beamline). Methods are described in EA. Spectra were analyzed using Athena software [21] for linear combination fits, and EXAF-SPAK software [22] for shell-by-shell fits. Data collection and analysis are in EA.

3. Results

3.1. DCF composition and size distribution

Table 1 shows element concentrations of the DCF of the different samples. Fig. 3 shows their relative molar proportions. Calcium was the major element (3.5 mol kg colloid^{−1}) of the DCF of the WP sample (WP_{DCF}), followed by As and Fe with a Fe/As mole ratio ~ 1 . Iron and Al were the major elements in RB2_{DCF}, RB_{DCF} and SS_{DCF}. Carbon accounted for 39% of the element composition in SP_{DCF}, and Al 48% (Fig. 3). The RB_{DCF} had the highest Fe concentration of all samples while the SS_{DCF} had the highest Al concentration. The RB_{DCF} and SP_{DCF} had slightly lower (and similar) Al concentrations. The RB_{DCF} had the highest Fe/Al molar ratio, followed by RB2_{DCF}, SP_{DCF} and SS_{DCF}.

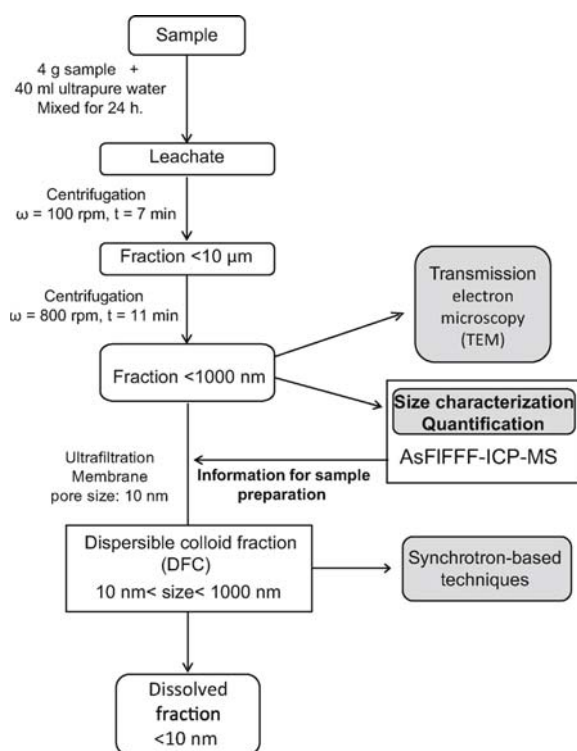


Fig. 2. Procedure for fractionation and characterization of DCF and DF extracted from bulk samples.

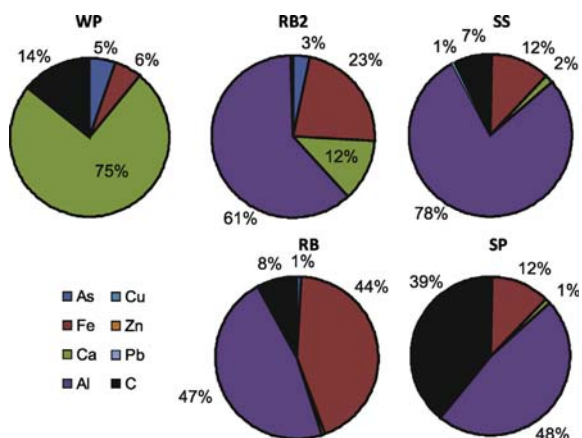


Fig. 3. Elemental composition (mol kg^{−1} colloid) of the DCF (10–1000 nm).

Table 2

Arsenic X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) fits results.

Sample	MolarAs/Fe	XANES (%) ^a	As EXAFS ^b					χ^2	XRD ^c	
			A–B ^d	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (Å)		N	R (Å)
WP	0.88	a. 61.3 b. 38.7 ^e	As–O	4.0 ^f	1.69	0.0027 ^f	-0.66	3.26		
			MS ^g	1.0	3.07/	0.0050/				
			As–Fe	3.7 ^f	3.37	0.0062				
			As–As	0.8 ^f	4.22	0.0079				
			As–As	1.9 ^f	4.93	0.0089				
RB2 RB	0.16 0.016	100.3 ^h 94.5 ^h	As–O	4.0	1.68 ^c	0.0023 ^f	-1.3	1.37		
			MS ^g	1.0	3.06/	0.0035/				
			As–Fe	1.9 ^f	3.32 ^f	0.006				
SS	0.027	101.0 ^h	As–O	4.0	1.69 ^f	0.0024 ^f	-0.56	3.7		
			MS ^g	1.0	3.06/	0.0032/				
			As–Fe	0.6 ^f	3.40 ^f	0.006				
SP	0.013	108.3 ^h	As–O	4.0 ^f	1.69 ^f	0.0028	-1.09	1.36		
			MS ^g	1.0	3.06/	0.0035/				
			As–Fe	1.2 ^f	3.31 ^f	0.006				
Scorodite ⁱ	1		As–O	4.0	1.69 ^f	0.0027 ^f	1.3	1.85	4	1.67–1.69
			MS ^g	1.0	3.07/	0.0050/				
			As–Fe	4.0	3.37 ^f	0.0062 ^f				
			As–As	1.0	4.20 ^f	0.0079 ^f				
			As–As	2.0	4.91 ^f	0.0089 ^f				
			As–As	4.0	5.73 ^f	0.0076 ^f				
			As–O	4.0 ^f	1.68	0.0023				
As(V).Fh ^j	0.012		MS ^g	1.0	3.06/	0.0035/	-2.4	1.44		
			As–Fe	1.7	3.38	0.006 ^f				
			As–Fe	0.8	3.52	0.006 ^f				
As(V).Fh.coll ^k	0.09		As–O	4.0	1.69	0.0033 ^f	-0.99	1.07		
			MS ^g	1.0	3.06/	0.0064/				
			As–Fe	1.2 ^f	3.28 ^f	0.006				

^a Linear combination fit results for arsenic XANES (fitting range 11,850–12,000).^b Results of As EXAFS shell-by-shell fits for reference compounds and colloids.^c Crystallographic distances from from Xu et al. [38].^d A–B is the absorber–backscatterer pair; N is the number of backscattering atoms at distance (R); σ^2 (Debye Waller term) is the absorber–backscatterer mean-square relative displacement; ΔE_0 is the energy shift in the least-squares fit; σ^2 is a reduced least-squares goodness-of-fit parameter ($\approx (F\text{-factor})/(\# \text{points} - \# \text{variables})$); scale factor (S2o) fixed at 1.^e Fraction corresponded to (a.) scorodite (spectrum from Savage et al. [23], and (b.) arsenate sorbed to hydrous ferric oxide (As(V).Fh); spectrum from Root et al. [24] and refit in Helmhart et al. [27].^f Parameter allowed to vary during the fitting; parameter linked to the parameter immediately above in the fitting.^g Spectrum fit with multiple scattering path that is a composite of 6 triangular paths (O → O → As).^h Fraction corresponded to Arsenate sorbed to hydrous ferric oxide (As(V).Fh) (%) spectrum from Root et al. [24] and refit in Helmhart et al. [27].ⁱ Natural scorodite (FeAsO₄·2H₂O) spectrum from Savage et al. [23].^j Arsenate sorbed to hydrous ferric oxide (As(V).Fh); spectrum from Root et al. [24] and refit in Helmhart et al. [27].^k Arsenate sorbed to colloidal hydrous ferric oxide (As(V).Fh.coll) from this study.

The As concentration fell with distance from the WP; indeed, a large difference in As concentration was seen between the WP_{DCF} (0.25 mol kg⁻¹) and the RB2_{DCF} (0.08 mol kg⁻¹), falling further for the RB2_{DCF}, RB_{DCF}, SS_{DCF} and SP_{DCF} (Fig. 1). An increase in the Fe/As molar ratio was observed from the WP to the SP positions (Table 2).

Calcium represented 12% of the elemental composition of the RB2_{DCF} but less than 2% of that of the RB_{DCF}, SS_{DCF} and SP_{DCF} (Fig. 3). Lead was only detected in WP_{DCF}; Cu and Zn were below the detection limit. The SS_{DCF} showed the highest Cu concentration of the downstream samples (0.05 mol kg⁻¹) (SS_{DCF} > RB_{DCF} > SP_{DCF}), while the RB2_{DCF} showed the highest Zn concentration (0.01 mol kg⁻¹) (RB2_{DCF} > RB_{DCF} > SS_{DCF} > SP_{DCF}).

Fig. 4 shows the AsFFFF–ICP–MS fractograms for the RB, SS and SP <1000 nm fractions. Given the low colloid mass (per mass of bulk sample) of the WP_{DCF} and RB2_{DCF} (2634 mg kg⁻¹ and 840 mg kg⁻¹, respectively), and the high conductivity of the WP suspension (Table EA-1) no reliable fractograms were obtained. The <1000 nm fractions had different colloid size distributions but similar Al, Ca, Fe, As, Cu, Zn and Pb concentration distributions. The <1000 nm fraction of RB was characterized by particle size and element concentration maxima at ~30 nm; the maximum element concentration was also associated with this particle size (Fig. 4a). The

single-peak element concentration suggests particle homogeneity. For the <1000 nm fraction of the SS sample, two maxima were observed in the colloid size distribution, at 55 and 175 nm (Fig. 4b). The SP fractogram showed a wide distribution with a broad maximum between 55 and 100 nm (Fig. 4c).

3.2. TEM–EDX and μ XRF

Particulate scorodite (~80 nm in diameter) was observed and identified by TEM–EDX in the WP_{DCF} (Fig. 5a). In the RB2_{DCF}, TEM–EDX showed particle aggregates of <50 nm and high concentrations of Si, Al and Fe, suggestive of clay minerals and Fe hydroxides (Fig. 5b). In the RB_{DCF}, 30 nm Fe nanoparticles formed chains or aggregates associated with Si, Ca, Mn and Cu (Fig. 5c, 5d). Iron nanoparticles (10 nm) forming larger aggregates (~50 nm in diameter) were observed in the SS_{DCF} (Fig. 5e). Arsenic associated with Fe particles in the SS_{DCF} was observed by EDX analysis (data not shown). The SP_{DCF} contained aggregates of small nanoparticles (~10 nm); Fe, Si, Al, Ca, Mg and As were detected by EDX, indicating these aggregates to be heterogeneous. Synchrotron μ XRF maps (mapping area 1 × 1 μ m²) of the SP_{DCF} indicated a correlation between As and Fe in aggregated nanoparticles (150–250 nm) (Fig. 5 g and h).

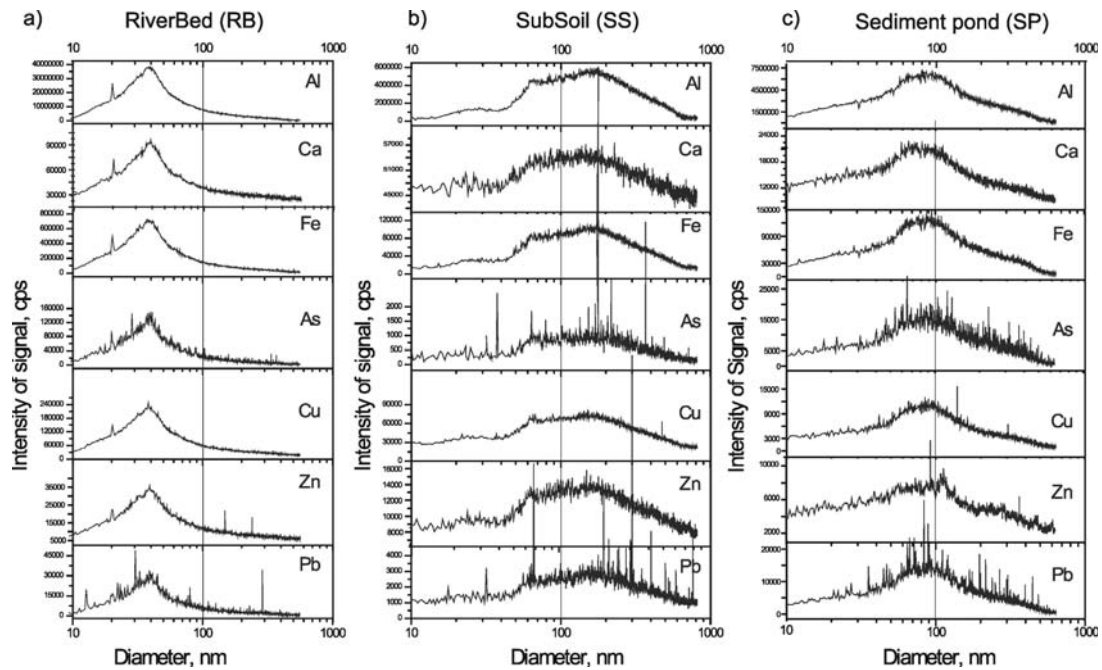


Fig. 4. AsFFF-ICP-MS fractograms for the <1000 nm fractions of the RB, SS and SP samples showing ICP-MS counts per second (cps) as a function of particle size.

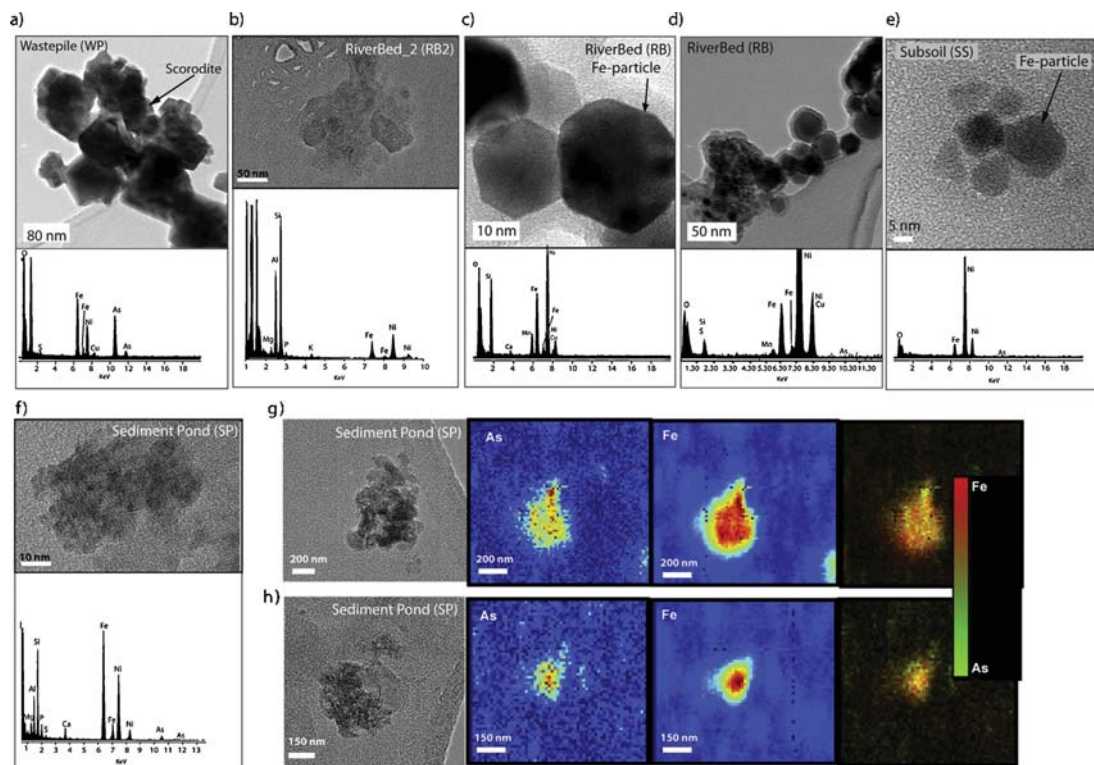


Fig. 5. Transmission electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis of colloid fractions. a) Scorodite nanoparticle in WP, b) heteroaggregates (clay minerals and iron particles) in RB2, c) and d) iron nanoparticles and aggregates in RB, e) aggregates of iron nanoparticles in SS, and f) arsenic identified in aggregates of iron nanoparticles and clay minerals in SP. g) and h) synchrotron μ XRF element maps of colloid particles in SP.

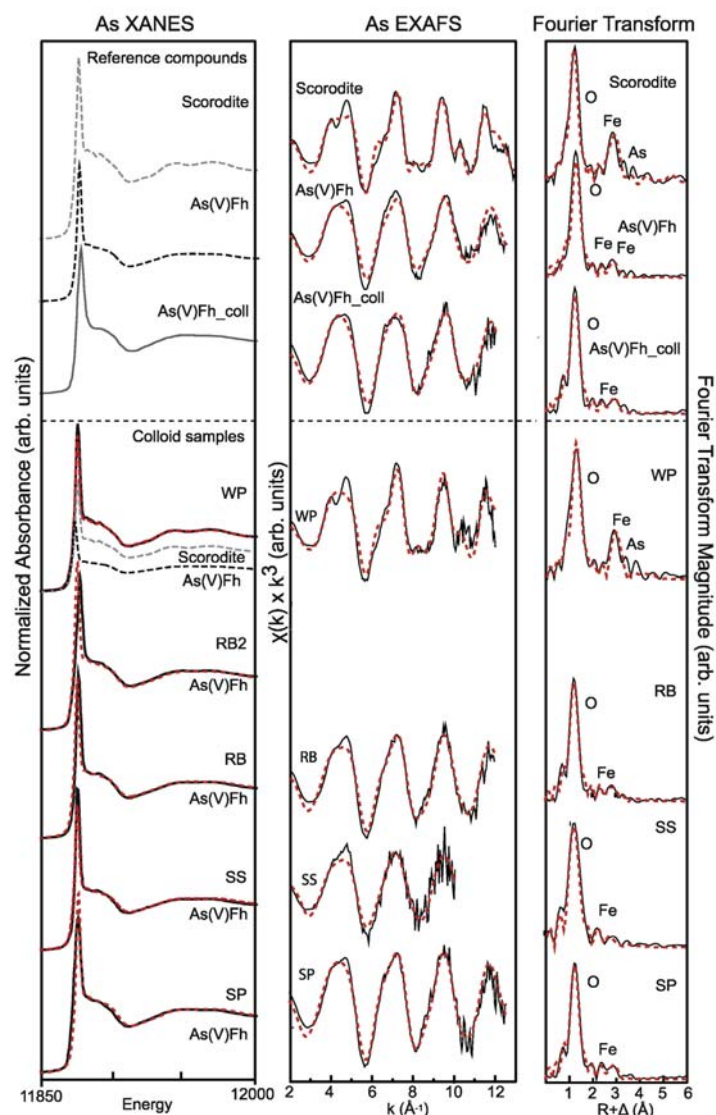


Fig. 6. Arsenic K-edge XANES, EXAFS and fourier transformations (FT) of DCF from the WP, RB, SS and SP samples (only XANES was performed for RB2). The XANES spectra show the deconvolution of the LCF with the reference scorodite [23] and arsenate adsorbed onto hydrous ferric oxide [As(V).Fh] [24] (fit results in Table 2). EXAFS were fit using a nonlinear least squares shell-by-shell approach (fitting results in Table EA-6).

3.3. Arsenic and iron XAS of colloids

Normalized As XANES of three As reference spectra—natural scorodite [23], As adsorbed onto ferrihydrite (As(V).Fh; As/Fe ratio 0.012) [24], and colloid-extracted As adsorbed onto ferrihydrite (<1 μm) (As(V).Fh_coll; As/Fe ratio 0.09 [this study]) were compared with those of the DCF samples (Fig. 6). The As(V).Fh and As(V).Fh_coll reference spectra were similar, although their post-edge spectral features were not identical. The As K-edge XANES spectra of all DCF samples indicated that As was present only as As(V) (absorption maxima 11,874.5–11,875.5 eV) (Fig. 6). The XANES spectra of all DCF samples, except WP_{DCF}, resembled that of

either As(V).Fh or As(V).Fh_coll, with small differences associated with a post-edge absorption feature at around 11,895 eV (Fig. 6). The LCF of the WP_{DCF} As XANES spectrum indicated a mixture of scorodite (61%) and As(V).Fh (39%) (Table 2). The XANES spectra of DCFs of the downstream samples were fit best using only the As(V).Fh reference spectrum (Table 2).

Shell-by-shell quantitative analysis of the WP_{DCF} As EXAFS spectrum indicated a bonding environment for As similar to that of scorodite, with similar coordination numbers and interatomic distances (Table 2, Fig. 6). Fits to RB_{DCF} and SP_{DCF} spectra gave an As–Fe distance of 3.31–3.32 Å, similar to that fit for the As(V).Fh_coll reference spectrum. For comparison, the fit of As(V).Fh_coll reference

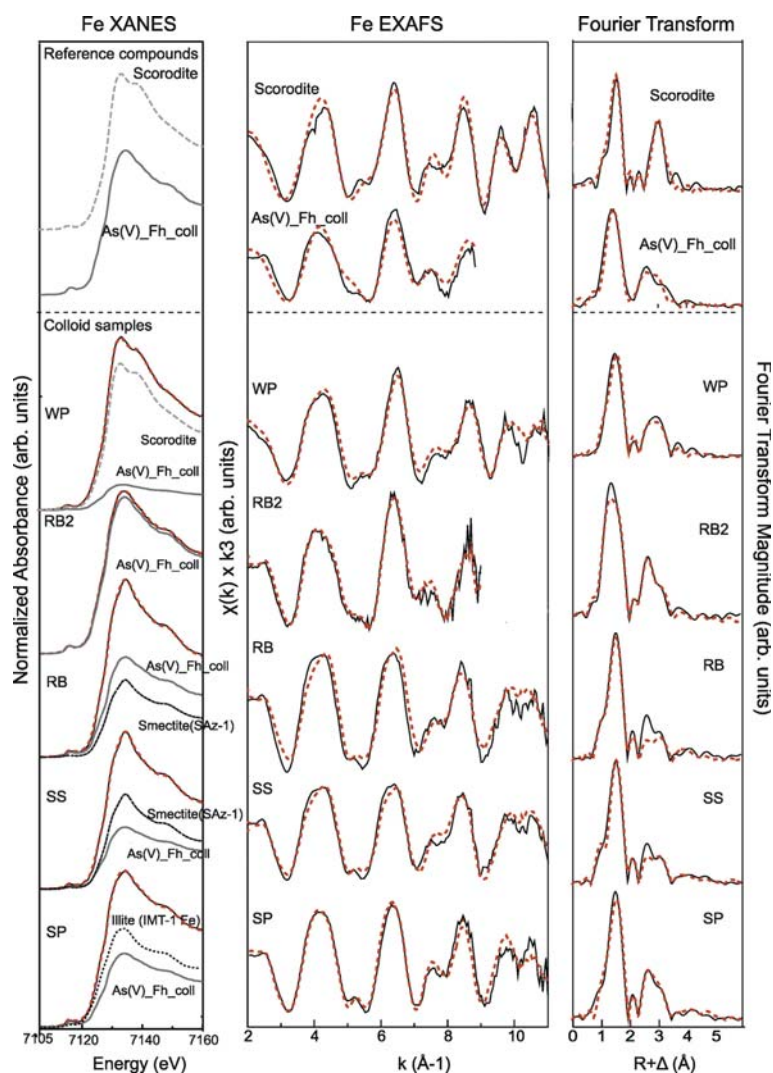


Fig. 7. Iron K-edge XANES, EXAFS and fourier transformations (FT) of the DCF from the WP, RB2, RB, SS and SP samples. XANES show the deconvolution of the LCF with the reference smectite (SAz-1) (clay minerals society source clays repository), scorodite [23], and the reference As adsorbed onto ferrihydrite (Fh_{As(V)}.coll) (As/Fe = 0.09) (synthetic two-line ferrihydrite prepared as in [37]). The same reference compounds were used for linear least-squares combination fits for Fe EXAFS. Solid lines are data; dashed lines are fits (fit results in Table 3).

spectrum yielded an As-O first-shell distance of 1.69 Å ($N_{\text{As-O}} = 4$, fixed) and an As-Fe distance of 3.28 Å. This As-Fe distance was shorter than the two As-Fe distances (3.38 and 3.52 Å) obtained from the fit of the reference spectrum of As sorbed to ferrihydrite (As(V)_{Fh}) (Table 2).

Linear combination fits of Fe XANES spectra showed that the WP_{DCF} was dominated by scorodite (83%) and an Fe(III)-oxide phase (16%) that best matched the As(V)_{Fh.coll} reference spectrum (Fig. 7, Table 3). The two best-fit components for the RB_{DCF} and SS_{DCF} were smectite (SAz-1) and As(V)_{Fh.coll} (Fig. 7, Table 3). The SP_{DCF} spectrum was fit best with reference illite (IMT-1 Fe) (60%) and As(V)_{Fh.coll} (40%) spectra. The RB2_{DCF} spectrum was fit with only the As(V)_{Fh.coll} spectrum. The reference compounds used in the XANES analysis were also used in LCF of the Fe EXAFS spectra. The EXAFS LCFs overestimated crystalline mineral fractions

such as illite compared with amorphous phases such as ferrihydrite because of the stronger second-neighbor backscattering in crystalline materials [25].

3.4. Composition of dispersible colloid and dissolved fractions and bulk sample properties

The bulk WP sample had low pH (3.25), and its main minerals were scorodite, gypsum, quartz and hematite (Table EA-1; Fig. EA-1). Chemical analysis revealed the WP_{DCF} to have high As (1.8 mol kg⁻¹), Fe (3.5 mol kg⁻¹) and Ca (1.1 mol kg⁻¹) contents, (Fig. 3) although these represent only small fractions of the bulk sample contents (<0.04% for As and Fe, and 0.8% for Ca). The Fe/As molar ratio of the WP_{DCF} (Fe/As = 0.94) was half that of the bulk WP

Table 3

Linear combination fit results for iron X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS).

^aFit with As(V).Fh.coll spectrum synthesized and analyzed in this study (Fig. 7, Table 9).^cFit with reference smectite (SAz-1), clay minerals society reference mineral previously analyzed by Oí Day et al. [25].^dFit with reference illite (IMt-1), clay minerals society reference mineral previously analyzed by Oí Day et al. [25].^eGoodness-of fit reported as reduced χ calculated as three times the estimated standard deviation for each component from the linear least-squares fit.^fRecalculated to Total 100%.

Sample	Fitting range	Scorodite (%) ^a	Δ eV	As.Fh.coll (%) ^b	Δ eV	Smectite (%) ^c	Δ eV	Illite (%) ^d	Δ eV	Total (%)	red. χ^2 ^e
Fe XANES	Energy (eV)										
WP	7105–7160	82.6 8 3.4 ^f	0.03	16.4 16.6 ^f	0.2					99	0.000058
RB2	7105–7160			100	0.2					100	0.000050
RB	7105–7160			62.3 60.2 ^f	0.39	41.2 39.7 ^f	-0.2			103	0.000147
SS	7105–7160			44.6 43.3 ^f	0.02	58.3 56.6 ^f	-0.09			103	0.000139
SP	7105–7160			39.3 39.5 ^f	0.04			59.7 60 ^f	-0.45	99	0.000093
Sample Fe EXAFS	Fitting range k (\AA^{-1})	Scorodite (%) ^a		As.Fh.coll (%) ^b		Smectite(%) ^c		Illite (%) ^d		Total(%)	red. χ^2 ^e
WP	02–11	81.9 68.8 ^f		37.9 31.06 ^f						119	0.45
RB2	02–11			103.3 100 ^f						103	0.4
RB	02–11			32 41.2 ^f		45.6 58.7 ^f				78	0.5
SS	02–11			34 42 ^f		47 58 ^f				81	0.3
SP	02–11			25.2 27 ^f				68.1 73 ^f		93	0.93

^aFit with natural scorodite spectrum from Savage et al. [23]/and fit in this study (Table EA-7).^bFit with As(V).Fh.coll spectrum synthesized and analyzed in this study (Fig. 7, Table 9).^cFit with reference smectite (SAz-1), clay minerals society reference mineral previously analyzed by Oí Day et al. [25].^dFit with reference illite (IMt-1), clay minerals society reference mineral previously analyzed by Oí Day et al. [25].^eGoodness-of fit reported as reduced χ calculated as three times the estimated standard deviation for each component from the linear least-squares fit.^fRecalculated to Total 100%.

(1.96). The WP_{DCF} and RB2_{DCF} showed the smallest colloid masses per mass of bulk sample (Table 1).

The bulk RB2 sample, collected close to the waste pile (Fig. 1), had more acidic pH (3.86) and higher As and Fe concentrations than the RB, SS and SP bulk samples. However, when normalized to the mass of the bulk sample, the As and Fe concentrations of the RB2_{DCF} were lower than in the other downstream samples (0.2% and 0.07% of the total As and Fe contents of the RB2 bulk sample). The bulk RB2 and the RB2_{DCF} had the lowest Ca concentrations. Zinc and Pb concentrations of the RB2, RB, SS and SP bulk samples were similar. The RB2 bulk sample was richer in Cu than in Zn or Pb. Copper concentration increased in the downstream RB and SS bulk samples, but decreased in the SP bulk sample. A similar trend was observed in the DCF of these samples (although no Cu was detected in RB2_{DCF}) (Fig. 8). The bulk RB sample had a higher pH (4.3) and higher organic carbon (OC) content than the bulk RB2 sample (Table EA-1). The total As concentration of the RB2 bulk sample was one order of magnitude greater than that of the RB bulk sample. In contrast, the As concentration per mass of bulk sample in RB_{DCF} was greater than in RB2_{DCF} (Fig. 8). The RB_{DCF} As concentration accounted for more than 35% of the total As in the bulk sample. The XRD pattern of the RB2 and RB bulk samples showed hematite, muscovite, quartz and feldspar to be the primary minerals (Fig. EA-1). The total element composition of the SS bulk sample was similar to that measured for the RB bulk sample (Table EA-1), except that no OC was measured in the SS sample. The SS bulk sample had slightly higher pH (4.5) than the RB bulk sample and similar XRD pattern, although no hematite was detected (Fig. EA-1). The SS_{DCF} had greater colloid mass than the RB_{DCF}, and contained less As and Fe, but more Ca (Fig. 8). The greatest colloid mass per mass of bulk sample was obtained for the SP bulk sample

(17,644 mg kg⁻¹); the bulk SP (Table EA 1) and SP_{DCF} (Table 1) had the highest C contents and pH (pH 6.2) of all. The total As concentration of the SP bulk sample (2.3 mmol kg⁻¹) was almost double that of the RB and SS bulk samples (~1.3 mmol kg⁻¹), while the Fe and Ca contents were similar in all three. In contrast, the As and Fe concentrations were lower in the SP_{DCF} than in the RB_{DCF}, and higher than in the SS_{DCF}, while the Ca concentration was lower in the SP_{DCF} than in the RB_{DCF} and SP_{DCF} (Fig. 8). The As concentration of the SS_{DCF} and SP_{DCF} were 0.12 and 0.24 mmol kg soil⁻¹, respectively, representing ~10% of the total As concentration of the corresponding bulk samples.

Low As and Fe concentrations were found in all dissolved fractions DFs(<10 nm) (Table EA-5, Fig. 8). The SS_{DF} had the highest As concentration, (0.5% of the total As content of the bulk SS sample). Iron was detected only in the WP_{DF} and RB2_{DF}. The Al concentration was low in all the dissolved fractions. The DF concentrations of Ca, Cu, Zn, and Pb were higher than in the corresponding DCFs (especially with respect to WP and RB2) (Fig. 8). Finally, lower Ca, Cu and Zn concentrations were observed in the RB_{DF}, SS_{DF} and SP_{DF} than in the WP_{DF} and RB2_{DF}.

4. Discussion

4.1. DCF composition and As and Fe speciation

Nanoparticle scorodite was the main As mineral phase in the WP_{DCF}, and it has a local atomic structure similar to that of crystalline scorodite at particle sizes of ~80 nm in diameter). There was no evidence for nanoparticulate scorodite in any other DCF, suggesting dissolution down-gradient of the WP despite its reported low solubility and high stability at pH 3–4 [26].

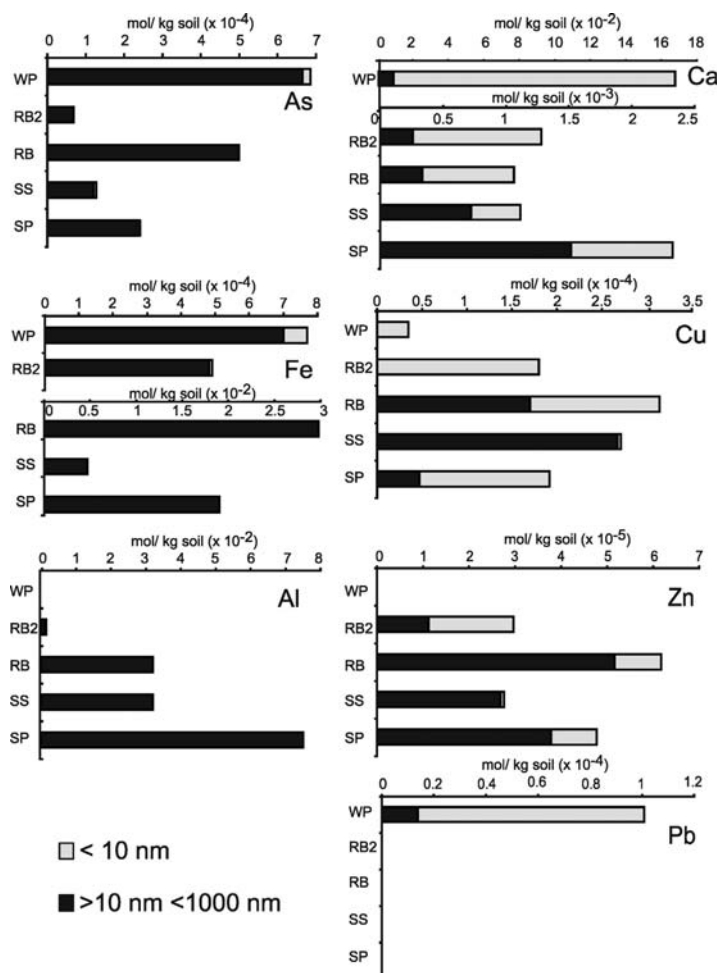


Fig. 8. Element concentrations (mol kg⁻¹ sample) in the DCFs (10–1000 nm) and DFs (<10 nm).

In the downstream samples, As was mainly associated with Fe(III) oxide phases. The EXAFS spectra showed similar As-Fe interatomic distances in the RB_{DCF} and SP_{DCF} (3.32 Å and 3.31 Å, respectively), comparable to that obtained in EXAFS analysis of As(V) adsorbed onto colloidal 2-line ferrihydrite (3.28 Å), but shorter than values obtained in the EXAFS fit of As(V) adsorbed onto bulk 2-line ferrihydrite (fit two Fe shells at 3.38 Å and 3.52 Å) [27]. Differences in the local As(V) bonding environment between these two reference spectra are probably related to differences in their As/Fe molar ratios and the smaller particle size of colloidal ferrihydrite. The greater proportion of Al to Fe in the SS_{DCF} compared to RB_{DCF} and SP_{DCF} might explain the lack of strong second-neighbor backscattering in the SS_{DCF} spectrum compared to the RB_{DCF} or SP_{DCF} spectra.

The Fe XANES results for the SP_{DCF} suggest a spectral contribution from an Fe-bearing illite-type phase (~60%) rather than a smectite phase in addition to iron oxide-type phases. The high Al concentration of the DCFs of the downstream samples, and the TEM-EDX observations, indicate the presence of aluminosilicates generally associated with Fe-rich particles. The adsorption capacity of Fe(III) oxides and clay minerals for Ca, Cu, Zn and Pb [28,29] would explain their presence in the downstream sample DCFs

(Fig. 4), although this interaction depends on the pH of the bulk samples (see next section).

The SP_{DCF} had the greatest colloid mass of all. This might be related to its high OC content, which can increase the stability of iron-rich nanoparticles [30]. TEM and μ XRF analysis of SP_{DCF} showed the formation of aggregates with strong Fe/As correlations, supporting the idea that As adsorbs onto the Fe (III) phases, as indicated by As XAS.

4.2. DCF composition and bulk sample properties

The presence of organic matter, circum-neutral pH, and low ionic strength, increase the stability of soil colloids [9,11]. Thus, the high colloid mass associated with the SP_{DCF} (Table 1) is likely the result of the high pH, high OC content and low ionic strength of the SP bulk sample (Table EA-1). Both the SP and RB bulk samples have similar C contents; however, the higher pH of the former may promote the release of organic matter [31], explaining the higher OC of the SP_{DCF} than the RB_{DCF}. In contrast, the WP_{DCF} and RB_{DCF} showed the smallest colloid masses, probably related to the acidic pH and undetectable OC content of their bulk samples. This might also be related to the high Ca²⁺ concentration of

the WP bulk sample hindering colloid release [32,33]. The higher Ca^{2+} content of the SS_{DCF} than of the RB_{DCF} or SP_{DCF} might also be associated with the formation of the large aggregates observed (Fig. 5).

Normalized to the bulk sample mass, the higher As concentration of the RB_{DCF} (>35% of the total As in RB) compared to the SS_{DCF} and SP_{DCF} may be related to its smaller colloid size. The specific surface area is related to the particle size and determines the adsorption capacity of colloids [2]. Accordingly, higher As concentrations are expected for samples with smaller particles sizes, such as the RB bulk sample. This trend, however, was not seen for Ca, Cu, Zn or Pb, since their retention on Fe (oxy) hydroxide and clay nanoparticles at the pH of the RB (pH 4.3) is not favored.

The Fe (oxy) hydroxide nanoparticles present in the DCFs may either have formed in the DCF or have been mobilized from the bulk samples. In the SP bulk sample, the precipitation of Fe oxide particles might be associated with its higher pH [31]; Fe solubility decreases with increasing pH [34]. Given the acidic pH of the remaining samples, Fe (oxy) hydroxide and clay mineral particles would originate mostly through their mobilization from the bulk samples. Calcium, Cu, Zn and Pb partitioning between the DCF and DF of the samples might also be affected by pH. In general, samples with lower soil pH (WP and RB2) had DCFs with lower cation concentration, but DF with higher dissolved cation concentration. The opposite behavior was observed in samples which had higher pH, with the exception of Cu in SP, for which higher Cu concentration was observed in the DF than in the DCF.

4.3. Implications for As and metal mobility

Arsenic was present in the DCF of all samples downstream of the WP mostly associated with colloid-size Fe-(oxy) hydroxides. In the corresponding DFs (<10 nm), low As concentrations were observed. The relative amounts of As bound to colloids varied from 1% to 35% of the total As concentration in the bulk samples, depending on their pH, OC content, ionic strength, and the size distribution of the natural nanoparticles (which determine their surface reactivity [35]). In spite of the differences in these variables, and of differences in DCF particle sizes, As adsorption onto Fe-(oxy) hydroxides persisted in the DCF of all the downstream samples, indicating the high affinity of As for nanoparticulate Fe-(oxy) hydroxides [36] and their potential mobility. In addition to the concentration of Fe-(oxy) hydroxide nanoparticles and their potential function as As carriers, the transport of trace metals on colloidal particles depends on local water chemistry [1,35]. Since the extraction of the DCF from the samples was performed *ex situ* using a 1:10 dried bulk sample/solution ratio, results can only be extrapolated to field conditions resulting after rain events following extended dry periods. However, they might represent the potentially removable colloid-bound and dissolved fractions of contaminant elements in natural systems. Further work should include examining the release of colloids *in situ* in seasonally variable environments.

5. Conclusions

This work showed that up to one third of the total As present in bulk samples collected from a mine site and adjacent soils and sediments, was associated with the colloid fraction and very low concentrations were measured in the dissolved fraction (<10 nm). The acidity, OC content and Ca concentration of the samples were closely related to the stability or aggregation of colloids, and thus the particle size distribution. Nanoparticle scorodite was only found in the wastepile samples, which suggest the dissolution of this mineral in downstream samples. The persistent association of As and ferrihydrite in the DCF of samples collected downstream

of the WP reflects the high affinity of As for nanosize Fe-(oxy) hydroxides particles irrespective of the pH or OC content, and suggests a potential role of these nanoparticles as As carriers in natural systems. The combination of AsFIFFF-ICP-MS and X-ray absorption spectroscopy provides fundamental information on the partitioning of contaminants in colloid-size particles, as well as their speciation, that contributes to understanding metal(oid) pollution processes in natural systems.

Acknowledgements

This work was funded by the Spanish Government (research project CGL2010-17434). P.A.O. was supported by the US NIEHS Superfund Program (R01 ES016201) and the US National Science Foundation (CHE-1213407). M.A.G.G. was supported by the PhD FPI fellowship program (BES-2011-046461). S.S. was supported by the CSIC JAEDoc program (07-00272). XAS measurements made on beamline BM25A (European Synchrotron Radiation Facility) were funded by Projects EC822, CRG25-01-282 and CRG25-01-849. Data collection at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, is supported by the U.S. Department of Energy (Contract No. DE-AC02-76SF00515). TEM analyses were performed at Centro Nacional de Microscopía Electrónica (Universidad Complutense de Madrid). ICP-MS analysis were performed at Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI (Universidad de Zaragoza).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.025>.

References

- [1] R. Kretzschmar, M. Borkovec, D. Grolimund, M. Elimelech, Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport, *Adv. Agron.* 66 (1999) 121–193.
- [2] R. Kretzschmar, T. Schafer, Metal retention and transport on colloidal particles in the environment, *Elements* 1 (2005) 205–210.
- [3] A.D. Karathanasis, D.M.C. Johnson, Subsurface transport of Cd, Cr, and Mo mediated by biosolid colloids, *Sci. Total Environ.* 354 (2006) 157–169.
- [4] M. Hassellöv, K.O. Buesseler, S.M. Pike, M. Dai, Application of cross-flow ultrafiltration for the determination of colloidal abundances in suboxic ferrous-rich ground waters, *Sci. Total Environ.* 372 (2007) 636–644.
- [5] M. Bauer, C. Blodau, Arsenic distribution in the dissolved, colloidal and particulate size fraction of experimental solutions rich in dissolved organic matter and ferric iron, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (2009) 529–542.
- [6] P. Sharma, J. Ofner, A. Kappler, Formation of binary and ternary colloids and dissolved complexes of organic matter, Fe and As, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4479–4485.
- [7] K. Tindale, P. Patel, D. Wallschläger, Colloidal arsenic composition from abandoned gold mine tailing leachates in Nova Scotia, Canada, *Appl. Geochem.* 26 (2011) S260–S262.
- [8] J.-M. Séquaris, E. Klumpp, H. Vereecken, Colloidal properties and potential release of water-dispersible colloids in an agricultural soil depth profile, *Geoderma* 193–194 (2013) 94–101.
- [9] C. Jiang, J.M. Séquaris, H. Vereecken, E. Klumpp, Diffusion-controlled mobilization of water-dispersible colloids from three German silt loam topsoils: effect of temperature, *Eur. J. Soil Sci.* 64 (2013) 777–786.
- [10] R. Kretzschmar, H. Sticher, Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: influence of Ca^{2+} and trace metals, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 3497–3504.
- [11] C. Kjaergaard, Colloid Mobilization and Transport in Structured Soils, Ph.D. Dissertation, Department of Environmental Engineering, Aalborg University, 2004.
- [12] S. Dubascoux, I. Le Hécho, M. Potin Gautier, G. Lespes, On-line and off-line quantification of trace elements associated to colloids by As-FI-FFF and ICP-MS, *Talanta* 77 (2008) 60–65.
- [13] E. Bolea, F. Laborda, J.R. Castillo, Metal associations to microparticles, nanocolloids and macromolecules in compost leachates: size characterization by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS, *Anal. Chim. Acta* 661 (2010) 206–214.

- [14] M. Plaschke, T. Schafer, T. Bundschuh, T.N. Manh, R. Knopp, Size characterization of bentonite colloids by different methods, *Anal. Chem.* 73 (2001) 4338–4347.
- [15] F. Von der Kammer, M. Baborowski, S. Tadjiki, W. Von Tumpling, Colloidal particles in sediment pore waters: particle size distributions and associated element size distribution in anoxic and re-oxidized samples obtained by FFF–ICP–MS coupling, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31 (2004) 400–410.
- [16] A.J. Slowey, S.B. Johnson, M. Newville, G.E. Brown Jr., Speciation and colloid transport of arsenic from mine tailings, *Appl. Geochem.* 22 (2007) 1884–1898.
- [17] H. Zänker, H. Moll, W. Richter, V. Brendler, C. Hennig, T. Reich, A. Kluge, G. Hüttig, The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn–Pb–Ag mine, *Appl. Geochem.* 17 (2002) 633–648.
- [18] K.L. Haus, R.L. Hooper, L.A. Strumness, J.B. Mahoney, Analysis of arsenic speciation in mine contaminated lacustrine sediment using selective sequential extraction, HR–ICPMS and TEM, *Appl. Geochem.* 23 (2008) 692–704.
- [19] L. Recio-Vazquez, J. Garcia-Guinea, P. Carral, A. Alvarez, F. Garrido, Arsenic mining waste in the catchment area of the Madrid detrital aquifer (Spain), *Water Air Soil Pollut.* 214 (2011) 307–320.
- [20] F. Laborda, S. Ruiz-Begueria, E. Bolea, J.R. Castillo, Study of the size-based environmental availability of metals associated to natural organic matter by stable isotope exchange quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry coupled to asymmetrical flow field flow fractionation, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 4199–4205.
- [21] B. Ravel, *ATHENA User's Guide* 1.5, 2009.
- [22] G.N. George, I.J. Pickering, EXAFSPAK: A Suite of Computer Programs for Analysis of X-ray Absorption Spectra, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, 2000.
- [23] K.S. Savage, D.K. Bird, P.A. O'Day, Arsenic speciation in synthetic jarosite, *Chem. Geol.* 215 (2005) 473–498.
- [24] R.A. Root, D. Vlassopoulos, N.A. Rivera, M.T. Rafferty, C. Andrews, P.A. O'Day, Speciation and natural attenuation of arsenic and iron in a tidally influenced shallow aquifer, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (2009) 5528–5553.
- [25] P.A. O'Day, N. Rivera Jr., R. Root, S.A. Carroll, X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments, *Am. Mineral.* 89 (2004) 572–585.
- [26] D. Paktunc, K. Bruggeman, Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: implications for stabilization of arsenic in mine wastes, *App. Geochem.* 25 (2010) 674–683.
- [27] M. Helmhart, P. O'Day, J. Garcia-Guinea, S. Serrano, F. Garrido, Arsenic copper, and zinc leaching through preferential flow in mining-impacted soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76 (2012) 449–462.
- [28] D.A. Dzombak, M.M. Morel, *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*, Wiley-Interscience, New York, 1990.
- [29] S. Serrano, P.A. O'Day, D. Vlassopoulos, M.T. Garcia-Gonzalez, F. Garrido, A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (2009) 543–558.
- [30] C. Neal, S. Loftis, C.D. Evans, B. Reynolds, E. Tipping, M. Neal, Increasing iron concentrations in UK upland waters, *Aquat. Geochem.* 14 (2008) 263–288.
- [31] E. Neubauer, W.D.C. Schenkeveld, K.L. Plathe, C. Rentenberger, F. von der Kammer, S.M. Kraemer, T. Hofmann, The influence of pH on iron speciation in podzol extracts: iron complexes with natural organic matter and iron mineral nanoparticles, *Sci. Tot. Environ.* 461–462 (2013) 108–116.
- [32] J.F. McCarthy, J.M. Zachara, Subsurface transport of contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 496–502.
- [33] T. Areepitak, J. Ren, Model simulations of particle aggregation effect on colloid exchange between streams and streambeds, *Environ. Sci. Technol.* (2011).
- [34] M. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [35] M. Hasselov, F. von der Kammer, Iron oxides as geochemical nanovectors for metal transport in soil-river systems, *Elements* 4 (2008) 401–406.
- [36] S. Dixit, J.G. Hering, Comparison of arsenic(v) and arsenic(iii) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4182–4189.
- [37] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2007.
- [38] Y. Xu, G.-P. Zhou, X.-F. Zheng, Redetermination of iron(III) arsenate dihydrate, *Acta Crystallogr. E* 63 (2007) i67–i69.

Electronic Annex

**Arsenic speciation in the dispersable colloidal fraction of soils from a mine-
impacted creek**

Susana Serrano^a, Miguel Ángel Gómez-González^b, Peggy A. O'Day^c, Francisco Laborda^d,
Eduardo Bolea^d, and Fernando Garrido^b.

^aInstitute of Agrochemistry and Food Technology, CSIC. Agustín Escardino, 7. 46980
Paterna Valencia, Spain

^bNational Museum of Natural Sciences, CSIC, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain

^cSchool of Natural Sciences, University of California, Merced, CA 95343, USA

^d Group of Analytical Spectroscopy and Sensors (GEAS), Institute of Environmental Sciences
(IUCA), University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

Supplemental Information on Experimental Methods: Description of the methods used for
characterization of bulk samples, AsFIFFF procedures (Steric inversion, channel calibration
and recoveries), TEM and Microfocused-XRF methods, As and Fe XAS data collection and
analysis, and reference compounds

Figure EA-1. X-ray diffractograms of bulk samples

Table EA-1. Physical and chemical properties of the bulk samples

Table EA-2. Crossflow program for AsFIFFF separation.

Table EA-3. ICP-MS instrumental and data acquisition parameters

Table EA-4. Element recoveries from AsFIFFF-ICP_MS

Table EA-5. Element concentration in the dissolved (< 10 nm) fraction.

1. Methods for bulk sample characterization

Soil pH was measured in deionized water (pH_w) and in 1 M KCl (pH_K) (in a 1:5 suspension). Electrical conductivity (EC) was measured in a 1:5 suspension. The exchangeable bases were extracted with 1 M ammonium acetate (NH_4OAc), pH 7 [1] and the exchangeable aluminium (AlK) was extracted with 1 M KCl [2]. The effective cation exchange capacity (ECEC) was calculated as the sum of AlK and the amounts of Ca, Mg, Na and K extracted by 1M NH_4OAc at pH 7 [3]. Soil organic carbon (OC) content was determined by wet digestion [4]. Total As, Fe, Al and S concentrations were determined by dissolving the samples in aqua regia followed by analysis using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) on a Perkin-Elmer OPTIMA 4300DV (Perkin-Elmer, Germany). The bulk mineralogy of each tailing size fraction was determined by powder X-ray diffraction (XRD) (X'Pert- MPD, PANalytical – Spectrics, UK). The organic carbon concentration was determined by wet digestion [4].

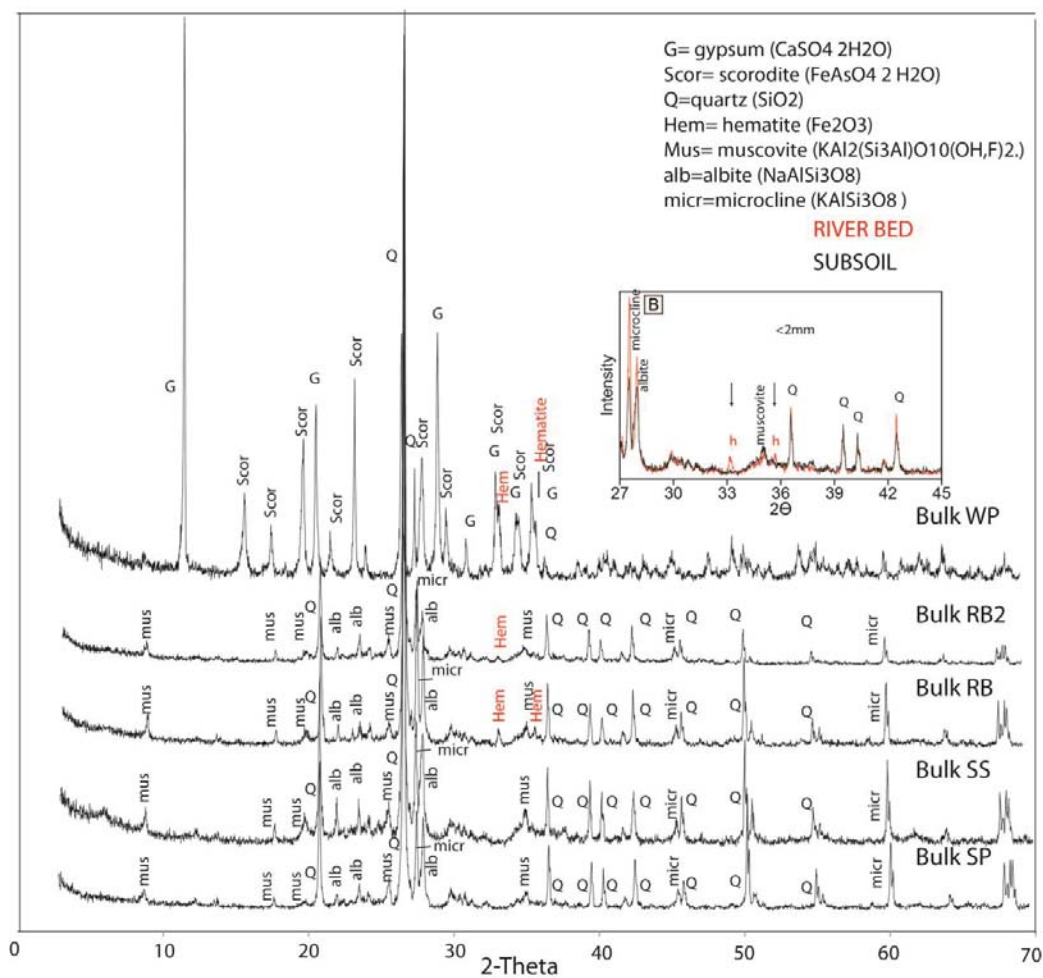


Figure EA-1. X-ray diffractograms of bulk samples from the wastepile (WP), riverbed (RB2 and RB), subsoil (SS), and sediment pond (SP). A magnified section is showed to emphasize the primary reflections from hematite in the riverbed samples (RB2 and RB).

Table EA-1. Physical and chemical properties of bulk samples (mean values, n = 3 ± RSD).

Samples ^a	WP	RB2	RB	SS	SP
Depth (cm)	0-20	0-5	0-10	10-20	0-5
pH _w ^b	3.3	3.9	4.3	4.5	6.2
pH _k ^c	3.1	3.2	3.6	3.6	4.8
EC (uS/cm)	2330	121.5	55.2	58.8	40.7
OC ^d (g/kg)	b.d	3.6	8.8	b.d	9.0
ECEC ^e (eq/kg)	0.79	0.06	0.11	0.19	0.05
K (mol/kg)	4.4 x 10 ⁻⁴	8.3 x 10 ⁻³	1.6 x 10 ⁻³	2.4 x 10 ⁻³	2.2 x 10 ⁻³
Ca (mol/kg)	3.9 x 10 ⁻¹	4.9 x 10 ⁻³	6.1 x 10 ⁻³	1.3 x 10 ⁻²	1.6 x 10 ⁻²
Na (mol/kg)	3.6 x 10 ⁻⁴	1.1 x 10 ⁻³	3.7 x 10 ⁻³	4.7 x 10 ⁻⁴	1.7 x 10 ⁻³
Mg (mol/kg)	1.7 x 10 ⁻⁴	9.8 x 10 ⁻⁴	1.8 x 10 ⁻³	5.7 x 10 ⁻³	5.2 x 10 ⁻³
Al (mol/kg)	2.6 x 10 ⁻⁴	1.3 x 10 ⁻²	3.1 x 10 ⁻²	4.9 x 10 ⁻²	6.9 x 10 ⁻⁴
<i>Total element composition^f</i>					
As (mol/kg)	1.8 ± 2 x 10 ⁻⁵	3.2 x 10 ⁻² ± 2 x 10 ⁻⁶	1.4 x 10 ⁻³ ± 7 x 10 ⁻⁵	1.3 x 10 ⁻³ ± 2 x 10 ⁻⁵	2.3 x 10 ⁻³ ± 2 x 10 ⁻⁵
Fe (mol/kg)	3.5 ± 2 x 10 ⁻⁵	0.65 ± 3 x 10 ⁻⁶	0.48 ± 4 x 10 ⁻⁵	0.48 ± 2 x 10 ⁻⁵	0.37 ± 1 x 10 ⁻⁵
S (mol/kg)	1.3 ± 8 x 10 ⁻⁵	1.7 x 10 ⁻² ± 7 x 10 ⁻⁶	6.1 x 10 ⁻³ ± 1 x 10 ⁻⁵	3.4 x 10 ⁻³ ± 7 x 10 ⁻⁵	4.7 x 10 ⁻³ ± 3 x 10 ⁻⁵
Ca (mol/kg)	1.1 ± 3 x 10 ⁻⁵	1.5 x 10 ⁻² ± 2 x 10 ⁻⁵	3.5 x 10 ⁻² ± 6 x 10 ⁻⁵	3.5 x 10 ⁻² ± 3 x 10 ⁻⁵	3.5 x 10 ⁻² ± 3 x 10 ⁻⁵
Cu (mol/kg)	2.1 x 10 ⁻² ± 5 x 10 ⁻⁶	3.2 x 10 ⁻³ ± 7 x 10 ⁻⁶	9.9 x 10 ⁻³ ± 3 x 10 ⁻⁵	9.3 x 10 ⁻³ ± 2 x 10 ⁻⁵	8 x 10 ⁻⁴ ± 7 x 10 ⁻⁶
Pb (mol/kg)	3.7 x 10 ⁻³ ± 8 x 10 ⁻⁶	1.7 x 10 ⁻⁴ ± 2 x 10 ⁻⁵	1.1 x 10 ⁻⁴ ± 4 x 10 ⁻⁵	9.6 x 10 ⁻⁵ ± 5 x 10 ⁻⁵	1.3 x 10 ⁻⁴ ± 3 x 10 ⁻⁵
Zn (mol/kg)	2.4 x 10 ⁻³ ± 2 x 10 ⁻⁵	1.5 x 10 ⁻³ ± 1 x 10 ⁻⁶	2.1 x 10 ⁻³ ± 9 x 10 ⁻⁶	2.1 x 10 ⁻³ ± 6 x 10 ⁻⁶	1.2 x 10 ⁻³ ± 2 x 10 ⁻⁵
<i>Mineralogical composition^g</i>					
Major phases					
	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz
	Scorodite				
		Feldspar	Feldspar	Feldspar	Feldspar
	Gypsum				
		Albite	Albite	Albite	Albite
		Muscovite	Muscovite	Muscovite	
Minor phases					
	Hematite	Hematite	Hematite		Muscovite

^a WP= Waste Pile, RB2=Riverbed #2, RB=Riverbed, SS=Subsoil, SP=sediment pond; nd= not detected^b pH_w, pH measured in deionized water^c pH_k, pH measured in 1 M KCl

EC: Electrical conductivity

^d Organic carbon [4]^e ECEC=Effective cation exchange capacity as the sum of Ca, Mg, Na, K and Al [3]^f Microwave digestion in aqua regia and analysis by ICP-OES^g XRD analysis

b.d. below detection

2. AsFIFF-ICP-MS

2.1. Steric inversion and channel calibration

According to the FFF theory, in normal mode it is possible to establish a relationship between the retention ratio (R) and the diffusion coefficient (D) of the eluted species, which can be related to their hydrodynamic diameter (d) using the Stokes-Einstein equation [5]. In steric mode, however, the relationship between the retention ratio R is more complex and depends on several conditions [6].

A different approach to the problem can be done by obtaining the experimental relationship between the retention ratio and size using a set of size standards [6]. In this case, a similar behaviour between the size standards and the particles to be characterized has to be assumed. This approach has been followed in the present work and a set of silica dioxide (SiO_2) standards has been used because of its similarity to the unknown samples. Monodispersed silica dioxide microparticles having standardized sizes (0.020 ± 0.004 , 0.15 ± 0.03 , 0.5 ± 0.05 , 1 ± 0.05 , 2 ± 0.08 , $5 \pm 0.1 \mu\text{m}$) were used for AsFIFFF calibration applying the crossflow program described in the Table 1 of the manuscript. The steric inversion point was calculated according to the following equations of the calibration curves obtained with these standards:

$$\text{normal mode:} \quad \log R = -2.1298 - 0.7854 \log d, \quad r = 0.992$$

$$\text{steric mode:} \quad \log R = -2.0384 + 0.7146 \log d, \quad r = 0.987$$

where d is the particle diameter (μm) and $R = t_0/t_r$, where t_0 is the elution time corresponding to the void volume and t_r is the retention time for a given particle. An inversion point of $0.87 \mu\text{m}$ was obtained by the intersection of the two curves.

Standards were purchased from Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Chemie, Switzerland). Diluted solutions (20 mg L⁻¹) of these standards were prepared by further dilution with the corresponding mobile phase. Elution was monitored by UV-Vis at 254, 400 and 600 nm.

2.2. Recovery calculations

Recovery calculations were made using three injections of sample without applying any crossflow in the AsFlFFF channel (no injection step was applied either). Then, injections applying the crossflow program described in Table 1 of the manuscript were carried out. Afterwards peaks areas were calculated from signal and the recoveries expressed as:

$$R(\%) = S/S_0 \times 100$$

where S is the signal area obtained when a crossflow is applied, and S₀ is the signal area obtained with no crossflow. In general, low recoveries are associated with adsorption processes of the species injected onto the permeation membrane of the channel, or with losses by filtration through the membrane of those species with molecular weight lower than its pore size (< 1 kDa). Recoveries were calculated both from the absorbance signal at 600 nm and the ICP-MS signals (Table EA-3).

Table EA-2: Crossflow program for AsFlFFF separation.

	Carrier	Time (min)	Cross flow type	Cross flow (mL min ⁻¹)
Program 1 colloids	Ultrapure water pH	35	<i>Constant</i>	0.1
	0.01 % SDS	3	<i>Linear Decay</i>	0
	4.5 ^a or pH 6.5 ^b	2	<i>Constant</i>	0

Outflow 0.8 mL min⁻¹

^a For RB and SS samples

^b For SP sample

Table EA-3. ICP-MS instrumental and data acquisition parameters.

Instrumental parameters	
RF Power	1200 W
Argon gas flow rate	
Plasma	15 L min ⁻¹
Auxiliary	1.2 L min ⁻¹
Nebulizer	0.9 L min ⁻¹
Data acquisition parameters	
Measuring mode	Peak hopping
Points per spectral peak	1
Dead time	60 ns
Sweeps	10
Dwell time	5 ms
Integration time per point	50 ms
Settle Time	3 ms

Table EA-4: Recoveries for target metals in the measured samples from AsFIFFF-ICP-MS fractograms (%).

Element	Samples				
	WP ^a	RB2 ^a	RB	SS	SP
<i>UV-vis at 600 nm</i>	-	-	73.1	64.2	71.6
<i>As</i>	-	-	75.0	54.0	63.5
<i>Fe</i>	-	-	96.8	63.7	78.9
<i>Al</i>	-	-	77.5	59.8	74.9
<i>Pb</i>	-	-	86.8	64.3	77.0

^aNot measured by AsFIFFF-ICP-MS

Table EA-5. Element concentration (mmol/ Kg sample) in the dissolved (< 10 nm) fraction. (mean values, n = 3 ± SD).

	WP	RB2	RB	SS	SP
As	0.02 ± 2.6 × 10 ⁻⁴	b.d.	0.001 ± 4 × 10 ⁻⁵	0.007 ± 1 × 10 ⁻⁴	0.002 ± 8.1 × 10 ⁻⁵
Fe	0.06 ± 1.2 × 10 ⁻³	0.08 ± 1.4 × 10 ⁻³	b.d.	b.d.	b.d.
Ca	158.2 ± 1.77	1.02 ± 2.8 × 10 ⁻²	0.73 ± 1.9 × 10 ⁻²	0.39 ± 1.4 × 10 ⁻²	0.80 ± 1.7 × 10 ⁻²
Al	b.d.	0.22 ± 2.2 × 10 ⁻³	0.06 ± 5.5 × 10 ⁻⁴	0.009 ± 2.2 × 10 ⁻⁴	10.06 ± 8.2 × 10 ⁻⁴
Cu	0.03 ± 3.1 × 10 ⁻⁴	0.18 ± 1.2 × 10 ⁻³	0.14 ± 7.8 × 10 ⁻⁴	0.003 ± 4.7 × 10 ⁻⁴	0.14 ± 1.6 × 10 ⁻³
Zn	b.d.	0.02 ± 1.4 × 10 ⁻⁴	0.01 ± 1.8 × 10 ⁻⁴	0.0007 ± 3.5 × 10 ⁻⁵	0.009 ± 1.5 × 10 ⁻⁴
Pb	0.08 ± 9.1 × 10 ⁻⁴	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.

b.d. below detection limit

3. Transmission electron microscopy

Aliquots of the <1000 nm fraction from the WP, RB and SS samples were deposited on carbon-coated Ni grids and examined using a CM200FEG transmission electron microscope (TEM) (Philips, Netherlands) at an operating voltage of 200 kV (resolution 0.24 nm). Energy-dispersive X-ray (EDX) analysis was performed with an EDAX DX-4 system (EDAX, USA). Aliquots of the <1000 nm fraction from the RB2 and SP samples were deposited on carbon-coated Ni grids and examined using a JEOL JEM-2100 TEM (Jeol, Japan) at an operating voltage of 200 kV. EDX analysis was performed with an OXFORD INCA system (Oxford Instruments, UK).

4. Microfocused synchrotron X-ray fluorescence

Chemical mapping was performed on the <1000 nm SP fraction using synchrotron microfocused X-ray fluorescence (μ XRF) at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) laboratory (on Beamline 2-3) at room temperature using a Si(220) double crystal monochromator and a single-element Si Vortex detector. Suspension aliquots were deposited on adhesive tape and allowed to dry. The X-ray energy was tuned to 12500 eV and fluorescence maps were collected in continuous raster scanning mode for As, Ca, Fe, Cu and Zn. The maps were analyzed using Microanalysis Toolkit software [21]; element count rates were normalized to the measured intensity of the incident X-ray beam (I_0).

5. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

5.1. XAS data collection

Arsenic and Fe K-edge spectra of DCF samples (on their ultrafiltration membrane), and of a reference DCF sample of As adsorbed onto ferrihydrite (termed As(V)_Fh_coll (see section 5.3 for details), were collected at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF; 6 GeV, 100 mA) (bending-magnet BM25A Beamline) at room temperature. Ultrafiltration membranes with colloids were loaded into PEEK (polyether ether ketone) sample holders and sealed with Kapton tape. Depending on the As concentration, two or three membranes were loaded together to provide sufficient sample mass. Fluorescence spectra were collected using a 13-element Si-Li solid state detector and Si(111) monochromator crystals. The beam energy was calibrated for As on $\text{KH}_2\text{AsO}_4(\text{s})$ by setting the maximum absorbance peak to 11875 eV. For Fe, energy was calibrated on metallic Fe foil by setting the first inflection of the absorption edge to 7112 eV.

5.2. Arsenic and iron XAS analysis

Arsenic and iron spectra were analyzed using Athena software [7] for linear combination fits, and EXAFSPAK software [8] for shell-by-shell fits. The background was subtracted using a linear fit through the pre-edge region. The spline fit through the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) region was performed using the Athena Autobak routine. Normalized As and Fe X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra were fit with linear least-squares combinations of reference compounds (see next section below). Initially for the XANES fits, 16 reference spectra

were screened to determine a smaller set of combinations of reference spectra that best matched the data. Consequently, a set of reference spectra consisting of scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and As adsorbed onto ferrihydrite for As XANES, and scorodite, phyllosilicates and Fe(III) oxide minerals for Fe XANES, were selected. Unknown spectra were then fit with all combinations of two or three reference spectra and ranked by statistical best fit (energy fixed). Finally, tests were performed with the highest ranking mixture of components to assess the sensitivity of the fit to the number of reference components, treating energy as a variable factor, and changing the spectral fit range. Fits were constrained to be non-negative, but not forced to sum to 100%. The relative goodness-of-fit between data and model is described by the reduced χ^2 value $[(\text{Factor})/(\text{\#of points}-\text{\#of variables})]$.

Based on the results of the Fe XANES analysis, which indicated multiple components, linear combination fits (LCF) were performed on the Fe EXAFS spectra using the same set of reference spectra as for XANES fits. In contrast, As EXAFS data were analyzed using the shell-by-shell method (k -range = 2.0 to 10-12.5 \AA^{-1} depending on data quality) with theoretical reference functions calculated using FEFF 8.0 software [9] based on atomic clusters from crystalline reference compounds calculated using ATOMS software [10]. Multiple scattering paths among bonded As and first-shell O atoms, resulting from the high symmetry of the arsenate tetrahedron, were included in the fit model in addition to single-scattering paths [11]. Interatomic distance (R), and either N (number of backscattering atoms) or B^2 (Debye-Waller factor) were treated as variable factors for each atomic shell. Threshold energy (E_0) was treated as a single variable for all shells, and the scale factor (S_0^2) fixed at 1. The estimated errors based on

empirical fits to reference compounds were: first shell: $R \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\chi^2 \pm 10\%$ (N fixed); other shells: $R \pm 0.02 \text{ \AA}$, $N \pm 25\%$ (χ^2 fixed) [11, 12].

5.3. As and Fe reference compounds

A natural scorodite reference compound (unspecified location, sample 65305) was obtained from the Stanford University Mineral Research Collection with an average composition of $\text{Fe}_{0.862} \text{Al}_{0.048} \text{As}_{0.93} \text{P}_{0.064} \text{S}_{0.006} \text{O}_{4d} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [13]. Arsenic and iron K-edge X-ray absorption spectra of scorodite were collected in transmission mode at the Stanford Synchrotron Radiation Laboratory beam line 4-3. Details of data collection are described in [13]. The reference (As(V)_Fh_coll) was prepared by equilibrating a 500 mg L^{-1} As(V) solution (ratio 1:100, solid:solution) with hydrous ferric oxide precipitated as two-line ferrihydrite [14] for 2 hours. The suspension was centrifuged at 800 rpm for 11 min to isolate the fraction $<1000 \text{ nm}$. The colloid suspensions were ultrafiltered using 10 nm ultrafiltration membranes that were loaded onto PEEK (polyether ether ketone) sample holders and sealed with Kapton tape. Arsenic and Fe XAS spectra were collected as described in Methods.

Arsenic and Fe K-edge EXAFS reference spectra were analyzed with the package EXAFSPAK [8] for shell-by-shell fits following the same procedure described in the manuscript for colloid samples, but now fixing the number of backscatterers (N) on crystallographic values and varying distance (R) and Debye-Waller factor (σ^2) for each atomic shell.

References

- [1] G.W. Thomas, Exchangeable cations, in: A.L. Page (Ed.) Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties, Soil Science Society of America, Madison, Wisc., USA. 1982, pp. 159-166.
- [2] R. Barnhisel, P.M. Bertsch, Aluminum, in A. L. Page, (Ed.). Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties, Soil Science Society of America, Madison, Wisc., USA. 1982, pp. 275-300.
- [3] L.M. Shuman, Comparison of exchangeable Al, extractable Al, and Al in soil fractions, Can. J. Soil Sci. 70 (1990) 263-275.
- [4] A. Walkley, A.I. Black, An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method, Soil Sci. 37 (1934) 29-38.
- [5] S. Assemi, G. Newcombe, C. Hepplewhite, R. Beckett, Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field-flow fractionation, Water Res. 38 (2004) 1467-1476.
- [6] M.E. Schimpf, K. Caldwell, J.C. Giddings, Field-Flow Fractionation Handbook, Wiley & Sons, New York, 2000.
- [7] B. Ravel, ATHENA User's Guide 1.5, 2009.
- [8] G.N. George, I.J. Pickering, EXAFSPAK: A suite of computer programs for analysis of X-ray absorption spectra, in, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, 2000.
- [9] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, Real Space Multiple Scattering Calculation and Interpretation of X-ray absorption near-edge structure, Physical Rev. B, 58 (1998) 7565-7576.

- [10] B. Ravel, ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist, *J. Synchr. Rad.* 8 (2001) 314-316.
- [11] R.A. Root, D. Vlassopoulos, N.A. Rivera, M.T. Rafferty, C. Andrews, P.A. O'Day, Speciation and natural attenuation of arsenic and iron in a tidally influenced shallow aquifer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73 (2009) 5528-5553.
- [12] P.A. O'Day, N. Rivera, Jr., R. Root, S.A. Carroll, X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments, *Am. Mineral.*, 89 (2004) 572-585.
- [13] K.S. Savage, D.K. Bird, P.A. O'Day, Arsenic speciation in synthetic jarosite, *Chem. Geol.* 215 (2005) 473-498.
- [14] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (Germany) VCH Publishers, Inc., New York, (USA), Weinheim, Germany, 1991.



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

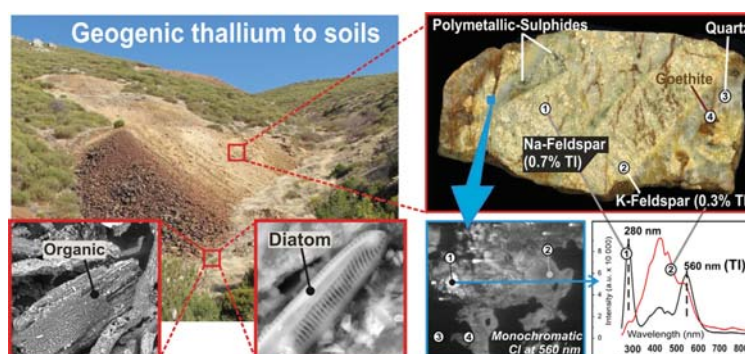
Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain)

M.A. Gomez-Gonzalez^a, J. Garcia-Guinea^a, F. Laborda^b, F. Garrido^{a,*}^a National Museum of Natural Sciences, CSIC, Jose Gutierrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain^b Group of Analytical Spectroscopy and Sensors Group, Institute of Environmental Sciences, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- Abandoned mine residues are Tl sources in soils of Madrid catchment area.
- Tl was associated to quartz and aluminosilicates in both rocks and soils.
- Tl was frequently found associated to organic particles and diatom frustules.
- Cathodoluminescence is a suitable technique for Tl detection on soils and rocks

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2015

Received in revised form 1 July 2015

Accepted 6 July 2015

Available online xxxx

Editor: F.M. Tack

Keywords:

Thallium

Cathodoluminescence

Soil contamination

Ag–Cu ores

ABSTRACT

Thallium (Tl) and its compounds are toxic to biota even at low concentrations but little is known about Tl concentration and speciation in soils. An understanding of the source, mobility, and dispersion of Tl is necessary to evaluate the environmental impact of Tl pollution cases. In this paper, we examine the Tl source and dispersion in two areas affected by abandoned mine facilities whose residues remain dumped on-site affecting to soils and sediments of natural water courses near Madrid city (Spain). Total Tl contents and partitioning in soil solid phases as determined by means of a sequential extraction procedure were also examined in soils along the riverbeds of an ephemeral and a permanent streams collecting water runoff and drainage from the mines wastes. Lastly, electronic microscopy and cathodoluminescence probe are used as a suitable technique for Tl elemental detection on thallium-bearing phases. Tl was found mainly bound to quartz and aluminosilicates in both rocks and examined soils. Besides, Tl was also frequently found associated to organic particles and diatom frustules in all samples from both mine scenarios. These biogenic silicates may regulate the transfer of Tl into the soil–water system.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Thallium (Tl) and its compounds are highly toxic to animals, plants, and microorganisms (Jakubowska et al., 2007). In humans, Tl is absorbed through the skin and mucous membranes, it is widely

* Corresponding author.

E-mail address: fernando.garrido@mncn.csic.es (F. Garrido).

distributed throughout the body and accumulates in bones, renal medulla and, eventually, in the central nervous system. Also, Tl passes through the placenta, occurs in milk, and is excreted mainly in urine. The biological half-life of Tl in man is 3–8 days (Zitko, 1975). In spite of it, there has been relatively little research on the chronic toxicity of Tl and the tissue levels of Tl, resulting from a chronic exposure and little is known about Tl concentration and speciation in soils. An understanding of the source, mobility, dispersion, and exposure to humans of Tl is necessary to evaluate the environmental impact of Tl pollution cases and implement appropriate remediation strategies (Xiao et al., 2012) as the conventional removal of heavy metals from wastewater has little effect on Tl (Peter and Viraraghavan, 2005).

Several studies on Tl incidence in French, Austrian and Chinese soils have shown a range of Tl concentration between 0.08 and 1.5 mg kg⁻¹ in non-polluted soils (Tremel et al., 1997). However, in highly polluted soils affected by mine activities, Tl concentration may reach up to 70 mg kg⁻¹ (Lis et al., 2003). More recently, the ecotoxicological importance of Tl emissions to the atmosphere after coal use for energy production has also been pointed out (Lopez Anton et al., 2013) and translocation and mobility of Tl from Zn–Pb ores to surrounding soils has been assessed by Karbowska et al. (2014) showing that the majority of Tl was found probably bound to sulfides (oxidizable fraction).

In geochemical systems, Tl(I) is dominant and as such, it substitutes for K(I) or Rb(I) in silicates (Gomez-Gonzalez et al., 2015). In hydrothermal systems, Tl is frequently associated to sulfide phases such as pyrite whose weathering releases Tl to the media including sedimentary rocks, Fe and Mn hydroxides, organic matter and coals (Lis et al., 2003). Thallium(III) is reported to be the most abundant species in sea and lake waters (Scheckel et al., 2004). Biological-driven oxidation of Tl(I) to Tl(III) has been described in freshwater due to the formation of stable complexes with inorganic and organic ligands (Scheckel et al., 2004). Recently, Peacock and Moon (2012) demonstrated the molecular-scale mechanism of Tl sorption to Mn oxides and marine ferromanganese precipitates through outer-sphere surface complexes in the case of Tl(I) uptake by ferrihydrite, triclinic birnessite and todorokite, or inner-sphere surface complexes for Tl(I) uptake by hexagonal birnessite previous oxidation to Tl(III).

Overall, Tl is often undetected and has been studied to a lesser extent than other toxic elements in soils and sediments even though it is highly toxic and usually discarded as part of the tailings in the environment. Moreover, naturally occurring Tl in soils and water has been considered a hidden geoenvironmental health hazard (Xiao et al., 2004) and the combined use of X-ray energy-dispersive spectrometer (EDS) and cathodoluminescence (CL) probes in the environmental scanning electron (ESEM) microscope allow for thallium elemental detection on thallium-bearing rocks (Gomez-Gonzalez et al., 2015). Also, a crucial factor of the potential toxic effect of Tl in the investigated soils is Tl mobility and this can be determined by a sequential extraction of soil (Lis et al., 2003).

A systematic research of Tl occurrence in soils and stream sediments nearby sulfide ore mining and smelting areas is thus important specially if they are close to water reservoirs or urban centers. To the best of our knowledge, there is no information on Tl occurrence and solid-phase partitioning in mine-affected polluted areas of Madrid (Spain) province. Our objective is to investigate the Tl content in two mine-affected catchments and its speciation in the solid phase of soils and river sediments identifying the main mineral scavengers as well as to study Tl dispersion processes from the hosting minerals to the soils.

2. Materials and methods

2.1. Sites description

2.1.1. Site 1 (S1). El Verdugal area

The experiment was conducted in a shrubland situated in the upper portion of a small sub-catchment of the Guadalix River (Madrid, Spain),

which feeds into the Madrid Tertiary Detrital Aquifer (Fig. 1a). From a geological point of view, the Verdugal mining area belongs to a granite pegmatite field hosted in the sillimanite-migmatite-gneiss bodies. These pegmatites are complex exhibiting (1) border zones with tourmaline, (2) wall zones of quartz and perthite feldspars, (3) intermediate zones with apatite triplite and beryl, and (4) cores with rose quartz. These pegmatite structures were probably formed at circa 700–600 °C by fractional crystallization of granite melts enriched in volatile elements. In the Verdugal area case, this progressive process produced hydrothermal veins of mineralized quartz (W–Sn–As), epithermal deposition (Ag–Bi–Cu–Zn–F–Pb) and a final metasomatic fluid filling the pegmatite rock with Fe, Mn, Ba and Tl giving a final color brown to the samples rock.

In this area, arsenopyrite [FeAsS] encapsulated in quartz was mined and processed for wolfram extraction during the Second World War (Fig. 1c) (Recio-Vazquez et al., 2011). The site includes an abandoned smelting factory and the mining wastes, rich in scorodite [FeAsO₄·2H₂O], contain up to 190 g·Kg⁻¹ of As (Gomez-Gonzalez et al., 2014; Helmhart et al., 2012) and currently remain where they were dumped on the soil surface, thus subjected to erosion and weathering processes. Bovine cattle have long been raised in a farm adjacent to the area in which high As concentrations has been determined in previous studies (Gomez-Gonzalez et al., 2014).

2.1.2. Site 2 (S2). Mónica Mine

Site 2 is located along the La Mina stream gorge (Bustarviejo village, NW Madrid, Spain) that collects water drainage from an abandoned mine. From a geological point of view, the As–Ag-bearing mineralized veins of quartz are hosted in gneisses displaying a characteristic high-temperature assemblage of biotite, sillimanite, and garnet, together with quartz, K-feldspar and plagioclase. The veins are characterized by multistage ore deposition belonging to four mineralizing stages, as follows: (I) (As–Fe) with arsenopyrite, pyrite, quartz and muscovite, (II) (Zn–Cu–Sn) with sphalerite, chalcopyrite, pyrrhotite and pyrite, (III) (Pb–Ag) Galena, Ag–Bi sulphosalts, native bismuth, quartz and (IV) supergenic alteration with marcasite, covellite, scorodite and goethite (Martin-Crespo et al., 2004). The As–(Ag) sulfide vein system of Mónica mine was exploited from the seventeenth to the twentieth century (closed in 1980), mainly for Ag and Cu extraction (Fig. 1b). The pyritic residues remain dumped outside and heavy metal contamination of the mine surroundings has been previously reported (Moreno-Jimenez et al., 2010; Moreno-Jimenez et al., 2009) although no reference to the presence of Tl has been done before. Monitoring metal pollution level in these soils is necessary as the area has been classified as a leisure site inside an environmental reservoir proposed for the ecological network Natura 2000, following the environmental directives of the European Union (1992; Council Directive, 92/43/EEC).

2.2. Sampling and soils properties

From S1, 0–15 cm depth bulk samples were collected at: (1) the main waste pile (WP) dumped on the soil surface (S1-WP); (2) at 17 m downstream from the WP from the riverbed (RB) of a small ephemeral stream that collects runoff originating at the wastes; (S1-RB); (3) the sediment from a downstream pond (SP) at 58 m from the WP (S1-SP), and (4) a flat area of land at ~100 m from the WP, on an adjacent farm for cattle breeding that receives the excess runoff that overflows the pond during intense rain events (S1-F). At the sampling time, there was no surface waterflow. Approximate distances between sampling points and a general overview of the area are shown in Fig. 1C. Similarly, from S2, 0–15 cm depth bulk samples were taken from: (1) the arsenic-bearing waste pile (S2-WP), and (2) three additional sampling points located at 135, 380, and 740 m from the mine residues along the La Mina gorge downstream (S2-A, S2-B, S2-C, respectively) and adjacent to the water course (Fig. 1B). Additional rock samples from the waste piles of S1 and S2 sites were

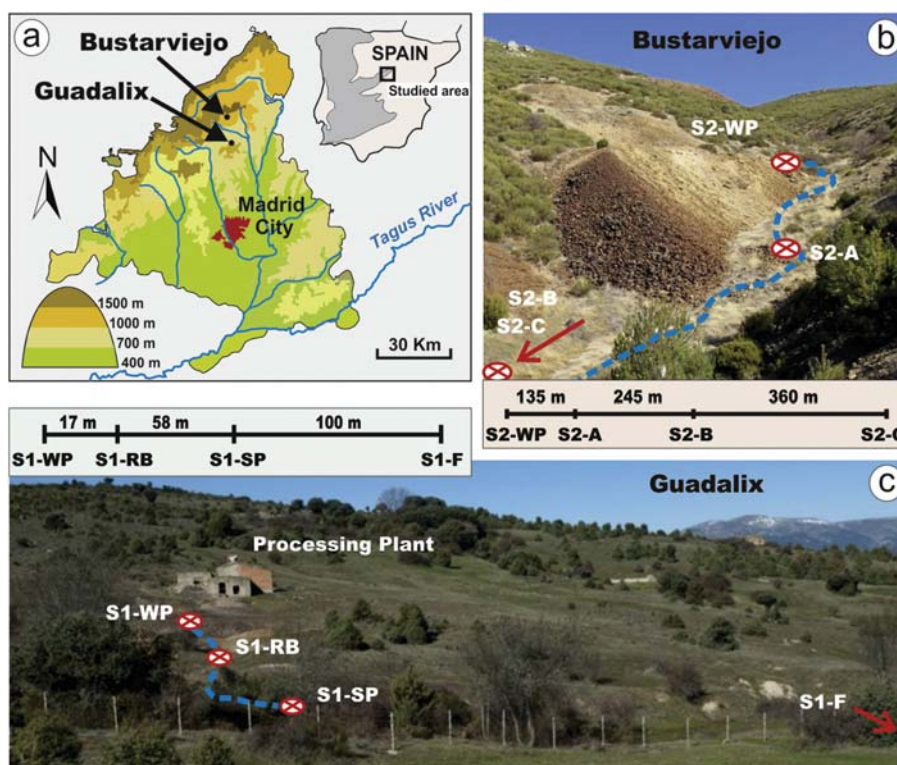


Fig. 1. Topographic map of Community of Madrid, with the experimental locations studied: Guadalix, S1 and Bustarviejo, S2 (a). 'Mónica mine' snapshot (Bustarviejo, site S2) and relative distances between sampling points (b). 'El Verdugal area' snapshot (Guadalix, site S1) and relative distances between sampling points (c).

taken for their observation and analysis by electron microscopy and cathodoluminescence.

All soil samples were taken to the laboratory, air-dried, homogenized, and sieved (2-mm mesh) prior to analysis. Texture was determined by the pipette method after removing soil organic matter (Gee and Bauder, 1986). Soil pH and electrical conductivity were measured in deionized water (1:5 m/m suspension). Total organic carbon (TOC) was determined by wet digestion (Walkley and Black, 1934). Exchangeable bases were extracted with 1 M NH_4OAc (at pH 7) (Thomas, 1982), and exchangeable Al was extracted with 1 M KCl (Barnishel and Bertsch, 1982). The Ca, Mg, Na, K, and Al concentrations in the extracted solutions were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) on a Perkin-Elmer OPTIMA 4300DV. In addition, all samples were dissolved by the application of two sequential digestion steps, followed by a microwave assisted digestion at 200 °C during 15 min (Ethos Series 1, Milestone): Step I – $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ (volume ratio 1.5:0.75:3.5) and Step II – H_3BO_3 (5%). Solutions from the digestion process were filtered and analyzed for total As, Mn, Pb and Tl content by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) on an ELAN DRC-e (Perkin Elmer) and for total Fe content by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) on an Iris & Intrepid Radial (Thermo Fisher Scientific). A reference material (NIST SRM 2711) was employed to check the validity of the digestion method.

All the chemicals used for sample preservation, analysis and reagent preparation were of reagent grade quality or higher. Deionized water (18 M Ω -cm, Milli Q+, Millipore Corp) was used for all solutions and dilutions. For all elemental determinations performed by ICP-MS/OES, calibration curves were run before and after each sample series (20 samples including matrix-matched blanks and in-between calibration

checks). The calibration solutions covered the range of concentration in the samples and were prepared in the same matrix as the extracting reagents from certified stock solutions. Sample blanks were analyzed for correction of background effect on instrument response. Trace metal standards were used to assess instrument precision. We calculated metal concentrations in unknown solutions on the basis of the external calibration averaging the concentrations from two repetitions for each experimental replication. Limits of detection were calculated as three standard deviation of the instrument response from 10 repeated analyses of sample matrix-matched blank solutions.

2.3. Sequential extraction procedure

A crucial factor of the potential toxic effect of Tl in the investigated soils is Tl mobility. This can be determined by a sequential extraction of soil (Lis et al., 2003). Samples were subjected to a three-step sequential chemical extraction scheme proposed by the Standards Measurement and Testing Programme (Rauret et al., 1999), modified by Yang et al. (2005) (Table 1): (FI) fraction extracted with 0.11 M acetic acid corresponding to exchangeable and weak acid soluble fraction; (FII) fraction extracted with 0.1 M hydroxylamine hydrochloride at pH 2 targeting poorly crystalline or reducible Al, Fe and Mn (oxyhydr)oxides; and (FIII) fraction extracted in 30% hydrogen peroxide and 1 M ammonium acetate targeting organic matter or oxidizable phases (sulfides). The residual fraction (R) was analyzed for total Tl concentrations after the FIII extraction using microwave-assisted digestion as described above. All determinations of Tl concentrations were done by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

The NIST SRM 2711 (Montana soil) certified reference material (CRM) from the National Institute of Standards and Technology (USA)

Table 1Sequential extraction steps for thallium fractionation^a.

Step	Phase desired	Extraction conditions
FI	Exchangeable, carbonates and hydroxides	20 mL HOAc (0.11 M, pH 2.8), 25 °C, 16 h, continual agitation
FII	Fe/Mn oxide-hydroxides	20 mL NH ₂ OH·HCl (0.5 M, pH 1.5), 25 °C, 16 h, continual agitation
FIII	Organic matter or sulfides	5 mL H ₂ O ₂ (30%), 85 °C, 1 h, intermittent agitation; 25 mL NH ₂ OAc (1.0 M, pH 2.0), 25 °C, 16 h, continual agitation
R	Aluminosilicates and other crystallized minerals	HCl:HNO ₃ :HF (ratio 3.5:0.75:1.5), H ₃ BO ₃ (5%), microwave-assisted digestion

^a Procedure based on Yang et al. (2005). Initial sample weight = 0.5 g.

was also subjected to the sequential extraction procedure in order to perform a quality assessment. This CRM is only certified for total Tl content, but can be useful for evaluating the Tl extractability. Results from Tl fractionation in SRM 2711 reference material can be found in Villar et al. (2001).

2.4. Environmental scanning electron microscopy (ESEM)

Polished sections of Tl-bearing rocks associated to hydrothermal metallic sulfides and all soil samples were analyzed in the Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM XL30, FEI Company) with an X-ray energy-dispersive spectrometer (EDS) (Oxford Instruments) and coupled to a MONOCL3 Gatan probe to collect Tl cathodoluminescence (CL) spectra from the samples. The ESEM enables high-resolution observation, chemical analysis and spatially-resolved spectral cathodoluminescence of nonconductive specimens operating in low vacuum mode. For the Tl samples case we chose to avoid gold coverings facilitating the cathodoluminescence emission from the sample inside. The ESEM resolution at low vacuum was 3.0 nm at 30 kV (SE), 4.0 nm at 30 kV (BSE), and <12 nm at 3 kV (SE). The accelerating voltage was 200 V to 30 kV and the probe current up to 2 μ A was continuously adjustable. In addition, this microscope has a coupled MONOCL3 probe to record CL spectra and panchromatic and monochromatic plots with a photomultiplier attached tube to the ESEM. The photomultiplier covers a spectral range of 185–850 nm and is more sensitive in the blue parts of the spectrum. A retractable parabolic diamond mirror and the photomultiplier tube were used to collect and amplify luminescence. The sample was positioned at 16.2 mm underneath the bottom of the CL mirror assembly. The excitation for CL measurements was provided at 25-kV electron beam. Monochromatic CL plots at 560 nm allow for the identification of Tl in different minerals by (1) identifying Tl spots by monochromatic CL, (2) EDS analysis including Tl, and (3) recording CL spectra focused on selected spots to observe emissions at ~280 nm associated to oxygen vacancies produced by the intrinsic inert pair effect of Tl and peaks at ~560 nm attributed to the electronic dissociation of Tl molecules under the electron beam.

Table 2

Physical and chemical properties of the bulk samples.

Sample	pH	EC ^a μ S cm ⁻¹	Ca ²⁺ cmol _c kg ⁻¹	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	ECEC ^b	TOC ^c %	Sand %	Silt	Clay
S1-WP	3.3	2330	78.8	0.04	0.04	0.04	0.08	79.0	0.03	53	–	47
S1-RB	4.6	87.6	0.69	0.30	0.72	0.21	0.88	2.81	0.17	71	16	12
S1-SP	6.1	110	3.19	1.05	0.22	0.18	0.21	4.84	0.20	70	18	12
S1-F	6.4	105	1.56	0.45	0.10	0.06	0.81	2.99	0.54	88	3.6	8
S2-WP	3.5	137	0.63	0.26	0.18	0.13	1.11	2.31	0.21	84	9	7
S2-A	6.6	30.8	28.6	11.2	0.68	1.11	0.04	41.7	1.47	76	16	8
S2-B	6.7	54.8	26.6	10.4	0.69	1.17	0.01	38.9	4.73	79	16	5
S2-C	6.5	22.3	8.96	3.00	0.23	0.23	0.01	12.4	5.46	49	40	11

^a Electrical conductivity.^b Effective cation exchange capacity as calculated from the sum of exchangeable cations.^c Total organic carbon determined by wet digestion (Walkley and Black, 1934).

2.5. X-ray diffraction (XRD)

The semi-quantitative mineralogical composition of the total (≤ 2 mm) and clay (≤ 2 μ m) fractions of the soil samples was determined by powder X-ray diffraction (XRD) with a Philips PW-1710/00 diffractometer using a CuK α radiation source with a Ni filter and a setting of 40 kV and 40 mA. Samples were carefully milled over a period of 15 min and pressed to produce pellets of powdered aliquots. The XRD data were processed using the XPOWDER software. XRD patterns were obtained by step scanning, from 3° to 65° 2 θ , with a count for 0.5 s/step, an exploration speed of 7°/min, and a 40 kV and 40 mA setting for the X-ray tube. The qualitative search-matching procedure was based on the ICDDPDF2 and the DIFDATA databases.

3. Results

3.1. Sites characteristics

Both areas were characterized by the presence of mine residues with physical, chemical and mineralogical properties different than those shown in the downstream sampling points (Tables 2 and 3). In S1, the WP was acid, saline, poor in organic matter, and rich in scorodite and gypsum. Downstream, all samples increased their pH and organic matter while decreased their EC and showed a mineralogy dominated by illite, kaolinite and quartz. Likewise, in S2 area, the wastes differed clearly from the rest of samples. In this case, the wastes showed a sandy texture, high EC as well as low pH, ECEC, and organic matter content. The clay mineralogy was dominated by montmorillonite and jarosite. Soils sampled downstream were characterized by lower EC and larger ECEC, high organic matter content and a clay mineralogy dominated by phyllosilicates and quartz while jarosite was not detected (Tables 2 and 3).

3.2. Elemental composition

Total concentrations of As, Mn, Pb, Fe and Tl are given in Table 4. All the element concentrations were highest in both mine residues decreasing with distance from the source except for the Mn in site S2 with a concentration in the residues (148 mg kg⁻¹) one order of magnitude lower than those found downstream (averaging 1592 mg kg⁻¹). Although As concentration in the source of S1 site (S1-WP, 143 g kg⁻¹) was higher than in the S2-WP, As concentrations in S2 downstream samples were significantly higher than those in S1. For both S1 and S2 areas, total Tl concentrations were higher in the mine wastes than in the samples downstream but there is no tendency to decrease with the distance with respect to their mine sources. Thallium concentrations are at or above the reference concentration legally considered for non-contaminated soils in the area of the study (0.39 mg kg⁻¹; BOCM, 2007).

Table 3

Main mineral phases of soil samples (<2 mm) as determined by XRD analyses.

Sample	Major phases				Minor phases	
S1-WP	Scorodite	Gypsum			Hematite	
S1-RB	Illite	Kaolinite	Quartz		Muscovite	
S1-SP	Illite	Microcline	Kaolinite	Albite	Quartz	Montmorillonite
S1-F	Illite	Albite	Microcline		Kaolinite	
S2-WP	Quartz	Microcline	Illite	Albite	Kaolinite	Jarosite
S2-A	Quartz	Albite	Microcline		Illite	Orthoclase
S2-B	Albite	Quartz	Illite		Microcline	Kaolinite
S2-C	Albite	Quartz			Illite	Microcline

Montana soil (NIST SRM – 2711) was analyzed following the same procedure as described for the samples, resulting in similar concentrations values than the certified ones, especially in the Mn, Pb and Tl concentrations. These analyses validated the microwave digestion and ICP determination methods used for the environmental samples.

3.3. ESEM-EDS-CL observations and quantifications

3.3.1. Thallium-hosting rocks

Selected ESEM images of rocks and soil samples from S1 and S2 are presented in Figs. 2 to 5. The combined use of EDS and CL probes coupled to ESEM allow for Tl detection on thallium-bearing minerals of rocks and soil samples. The analytical routine, however, must circumvent some difficulties, as follows: (i) the spectral position of the main EDS line for both, S and Tl elements, is sited at circa 2.4 keV and the accessory Tl EDS lines (at circa 1.8, 2.6, 8.9, 10.3, and 11 keV) are under the observation threshold. As a result, overlapping peaks obstruct a simultaneous detection of Tl and S and thus, Tl analyses in sulfide phases. Fortunately, late natural hydrothermal processes usually remobilize Tl from sulfide minerals to the surrounding host sulfur-free minerals, (ii) Tl inclusions in Fe sulfides are common (e.g., pyrite, chalcopyrite) and their hydrothermal or environmental alteration produces iron oxo-hydroxides which are luminescence killer solids. The potential detection of Tl areas onto such Fe minerals, via mono-chromatic CL plots, e.g., centered in the powerful green spectral peak of Tl, must be disregarded by a shortage of light emission.

Fig. 2 shows EDS analyses and CL spectra of paragenetic minerals in a selected rock collected in the nucleus of a pegmatite body of El Verdugal area (Guadalix, Madrid – S1 site) within a red colored hydrothermal vein (Fig. 2a and b) and accessible through an abandoned trench opened during the mine exploitation. This rock sample was formed in a late hydrothermal phase of the pegmatite body geological formation

in which precipitated neo-formed adularia (KAlSi_3O_8), quartz (SiO_2), albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), muscovite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) and accessory micro-crystals of monazite ($(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4$), Mn-nodules rich in Pb, and baryte (CaSO_4), rutile (TiO_2) and thallos phases (Fig. 2c and d). The presence of Tl at trace concentrations was commonly observed in most of phases through EDS analyses (Fig. 2c). The spectral CL emissions were collected in the same spots (Fig. 2d) to confirm the Tl existence. The characteristic CL spectral bands of Tl at ~280 nm associated to oxygen vacancies and ~560 nm attributed to the electronic dissociation of Tl molecules was found associated to Tl presence (Fig. 2d).

Fig. 3 displays EDS analyses (Fig. 3d), CL spectra (Fig. 3e), monochromatic (560 nm) (Fig. 3c) and backscattering ESEM plots (Fig. 3b) of a mineralized rock collected from the mine wastes in Mina Mónica (Bustavieja, Madrid – S2 site). The representative rock exhibits large phenocrystals of K-feldspar metasomatized by hydrothermal fluids containing silica and iron oxides together with primary sulfide and sulphosalts such as arsenopyrite, pyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena and lillianite and secondary covellite, scorodite and goethite (Fig. 3a). The monochromatic plot of CL at 560 nm detaching the maxima CL emitting areas (Fig. 3c) associated to the electronic dissociation of Tl molecular dimers helps identifying Tl-hosting minerals. The spectral CL let us to record CL patterns of the alkali feldspar areas showing luminescent K-feldspars by intrinsic defects and accessory Tl; however albite phases exhibited richer areas in Tl and stronger Tl-associated luminescent features probably attributed to cluster micro-inclusions of thallos oxides (Fig. 3e).

3.3.2. Thallium in soils

Primary Tl-hosting minerals described in the rocks were also found in soils from both S1 and S2 sites (Figs. 4 and 5, respectively) with similar Tl content in their composition as determined by EDS. Albites, feldspars or quartzes were the main Tl-hosting mineral phases in both

Table 4

Element concentration of soil samples.

Sample	As ^a mg kg ⁻¹	CV ^b %	Mn ^a mg kg ⁻¹	CV ^b %	Pb ^a mg kg ⁻¹	CV ^b %	Fe ^c mg kg ⁻¹	CV ^b %	Tl ^a mg kg ⁻¹	CV ^b %
S1-WP	143,900	0.005	1599	0.9	507	1.1	252,300	0.2	2.65	9.3
S1-RB	6220	0.1	357	7.2	– ^d	– ^d	45,530	1.0	1.54	10.7
S1-SP	94.4	1.0	265	8.8	30.3	11.7	16,980	1.8	1.34	3.1
S1-F	60.4	3.1	376	6.3	30.6	8.3	16,330	1.7	1.30	0.8
S2-WP	28,210	0.03	148	9.7	3428	0.2	59,680	0.9	2.19	0.9
S2-A	4063	0.2	1513	8.6	524	1.3	33,100	1.2	1.26	2.7
S2-B	2458	1.3	2032	1.8	286	1.8	20,590	2.0	0.87	9.8
S2-C	1334	0.3	1242	8.0	306	2.7	27,660	1.3	0.94	10.7
CRM	80	7.1	687	11.5	1160	16.7	26,190	1.1	2.54	8.4
CRM values ^e	105 ± 8		638 ± 28		1162 ± 31		28,900 ± 600		2.47 ± 0.15	

^a As, Mn, Pb and Tl concentrations were measured by ICP-MS after microwave-assisted digestion.

^b Coefficient of variation (CV) defined as the standard deviation (n = 3) divided by the mean value which represents the instrumental variability of the ICP measurements.

^c Fe concentration was measured by ICP-OES after microwave-assisted digestion.

^d Below detection limit.

^e Reference certified concentrations values and estimated relative standard deviations of SRM 2711 Montana soil as certified by the National Institute of Standards and Technology (NIST).

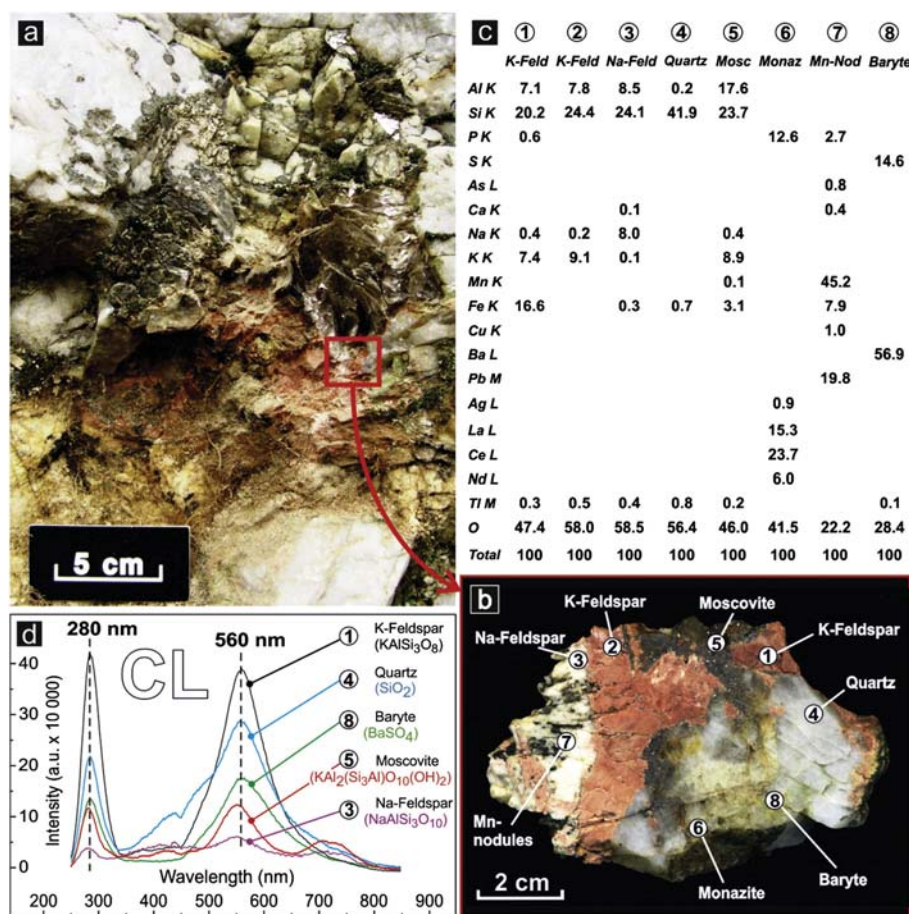


Fig. 2. Section of natural Tl hosting minerals in rocks from the waste piles of S1 (a) and in-detail area of study with their relative mineral phases (b) (note that the experimental plot in 2a is not shown in size scale). ESEM-EDS (c) and cathodoluminescence (CL) (d) analyses are also presented.

sampling sites in all cases showing the same cathodoluminescence (CL) emission features as above described. Besides, Tl was also frequently found associated organic particles and diatom frustules in all samples from both mine scenarios and consequently, the Tl characteristic CL emission peak at 560 nm was also recorded.

3.4. Thallium sequential extraction

The results for the sequential extractions of the samples are presented in Table 5. In site S1, Tl was primarily extracted in step IV or residual fraction (ranging from 89% in the samples from the WP to over 97% in downstream S1-SP and S1-F samples) targeting aluminosilicates and other well crystallized minerals. The fraction of the total Tl concentration associated with step II which targets Fe and Mn (oxyhydr)oxides decreased from 6% in the S1-WP sample to 3.6% in the S1-RB and over 1% in the S1-SP and S1-F samples. Thallium removed in step III targeting organic matter and other oxidizable fractions varied from approximately 3% in S1-WP and S1-RB samples to 1% the samples downstream.

Lastly, no Tl was extracted in the first extraction step (I) targeting the most extractable and exchangeable fraction of the total Tl content except in the S1-WP sample from which 1.6% of total Tl was found associated to this extraction step.

In S2, Tl was also mainly removed in the last step of the sequential extraction scheme (step IV) targeting Tl bound to well crystallized

minerals (Table 5). However, in contrast to S1 samples, in S2 the amount of Tl associated to this nominal fraction were greatest in S2-WP (approximately, 94%) while in the samples downstream this fraction decreased to a mean value equal to 88%. Thallium associated to Fe/Mn (oxyhydr)oxides (step II) was greater in S2 samples than in S1 ones reaching 5% in the S2-WP sample and ranging from 4.9% to 11% in the downstream samples. The amount of Tl bound to the oxidizable fraction (step III) was low in the S2-WP sample (1%) and increased with distance from the waste pile from 2.3% in S2-A sample to 3.6% in S2-C. Lastly, the amount of Tl released by step I varied from 0.1% to 3.2% in the samples downstream while virtually no Tl was associated to this fraction in the S2-WP sample.

Thallium fractionation in SRM 2711 reference material produced similar results to those showed by Villar et al. (2001).

4. Discussion

4.1. Geogenic thallium in mine soils

Thallium has been described in hydrothermal quartz veins of metallic ore deposits, generally associated to primary and secondary minerals (Tatsi and Turner, 2014; Vanek et al., 2015; Xiao et al., 2012). Thallium element is a guide for ore deposits of hydrothermal metals since their

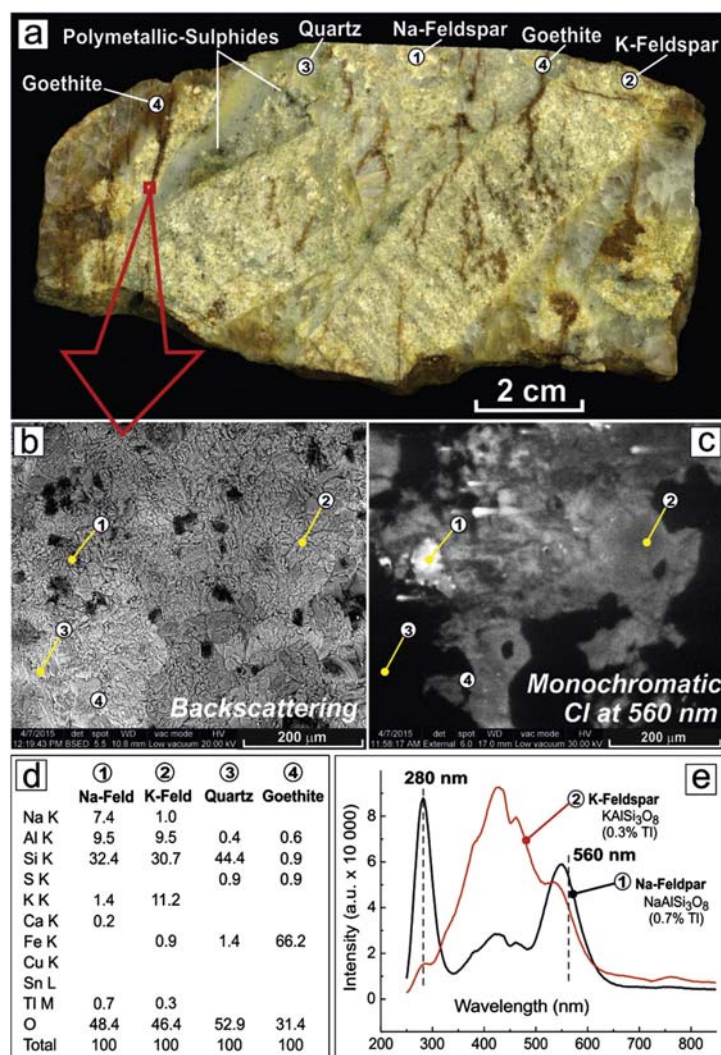


Fig. 3. Section of natural Tl hosting minerals in rocks from the waste piles of S2 with their relative mineral phases (a). Backscattering (b) and monochromatic CL analyses (c) of the studied area. ESEM-EDS quantification (d) and CL spectra of K- and Na-feldspar (e) are also shown.

associated rocks are enriched in Rb, Tl and K elements (Ikramuddin et al., 1983; Massa and Ikramuddin, 1986; Shah et al., 1994).

Soils developed associated to zones of hydrothermal mineralization in mining areas are susceptible to contain high background of Tl concentration which when coupled with favorable hydrological regime, could potentially contaminate the environment. The similar nature of the main Tl-hosting minerals found in primary rocks and downstream soils in both S1 and S2 sites, as well as the low chemical extractability of Tl in soils, indicate that Tl spreading from mine wastes is related to the physical decomposition of mineralized rocks, natural erosion, and later pedogenic processes giving raised to Tl contents over natural backgrounds.

In both S1 and S2 sites, there is a gradient of Tl concentration from the residues to the soils and in the soils downstream indicating that there is a continue Tl dispersion process from the mineralized wastes area decreasing with distance from the source to background levels.

Overall, our results indicate that Tl in the contaminated studied soils is related to mineralization natural geogenic Tl enhanced by the exposition of mine residues to atmospheric conditions.

4.2. Total thallium concentration

The presence of mine residues in both S1 and S2 zones produces the release of toxic elements and their spreading along the ephemeral (S1) and permanent (S2) streams in concentrations over the established legal limits. However, the spatial distribution of As and Pb concentrations shows the pollution processes in scenario S2 to be more acute than in S1 (Table 4). Differences in the hydrological regime between both areas may explain the greater dispersion of toxic elements in S2. Ephemeral and seasonal water course in S1 area could limit the contamination downstream.

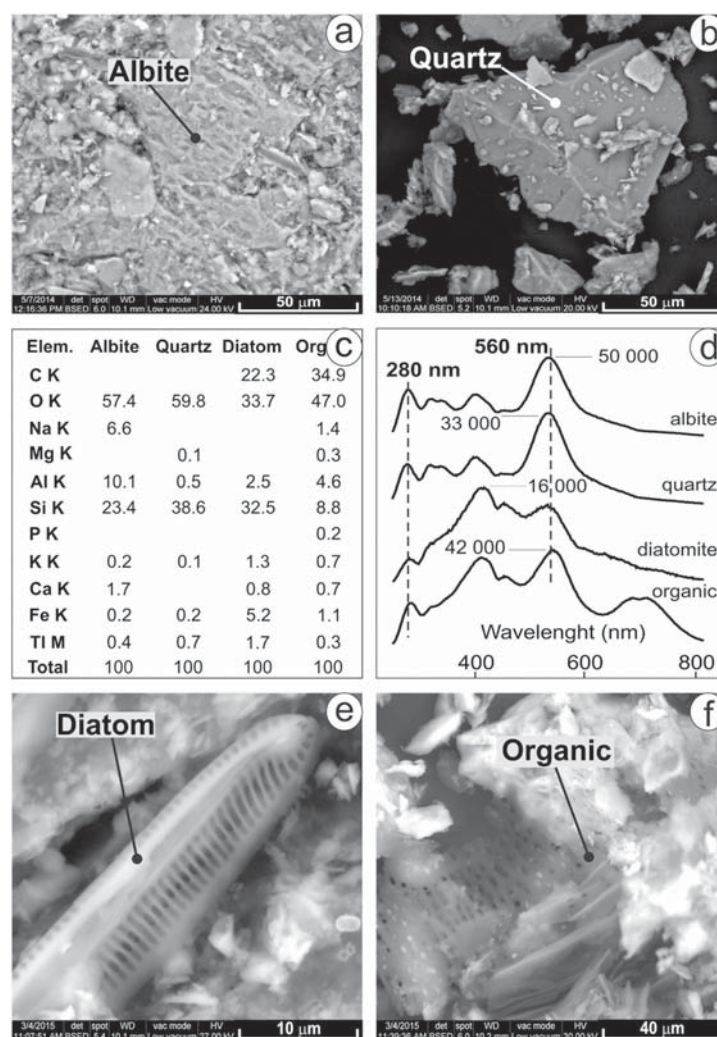


Fig. 4. Examples of Tl-hosting minerals (a and b) and silicon-organic phases (e and f) in S1 downstream samples, combined ESEM-EDS (c) and CL (d) analyses.

Compared to As and Pb concentrations, those determined of Tl are apparently low. However, Tl concentrations in our experimental sites are higher than the background and baseline Tl concentration levels (0.2 and 0.64 mg kg⁻¹, respectively) in soils from south-east Spain (Martinez-Sanchez et al., 2009). Moreover, total Tl concentrations determined in this study are within the range encountered in both acidic and neutral or slightly alkaline soils affected by pyrite tailings after the mining spill at Aznalcóllar (Spain) in 1998 and considered moderately contaminated (1–5 mg kg⁻¹) (Martin et al., 2004). Likewise, Jakubowska et al. (2007) found ca. 0.4 mg kg⁻¹ of Tl in soils from floodplain terraces near a Pb–Zn ore deposit area and Yang et al. (2005) also found 3 to 15 mg kg⁻¹ of Tl in topsoils and ca. 2 mg kg⁻¹ of Tl at more than 14 cm depth in soils affected by a pyrite slag pile. Stafilov et al. (2013) found up to 1.4 mg kg⁻¹ of Tl in soils surrounding a former As–Sb mine. Lastly, Xiao et al. (2004) highlighted that Tl contents over 1 mg kg⁻¹ in arable soils should be considered a geoenvironmental hazard due to Tl tendency to be absorbed by plants. As a result, in this context, total Tl concentrations

found in scenarios S1 and S2 should be considered indicative of potential hazard for the soil–water system in the areas.

4.3. Thallium partitioning in soils

To provide reliable identification of the cause of pollution, it is important to ask what kinds of base-level data exist concerning the natural migration of toxic elements (Xiao et al., 2004). Significant information can be given by the element distribution in soil solid nominal fractions as determined by a sequential extraction procedure. Our results from the study of distribution of Tl in soil fractions indicate that most of primary Tl originating in the mine wastes has not been weathered and redistributed into more labile and extractable fractions. Thallium entrapped in the residual parent material (step IV of the fractionation procedure) is the major fraction in all samples from both S1 and S2 sites (Table 5). This Tl fraction can be ascribed to aluminosilicates and well crystallized minerals as the main reservoirs for the natural Tl in the soils which is in accordance with the results of the SEM observations

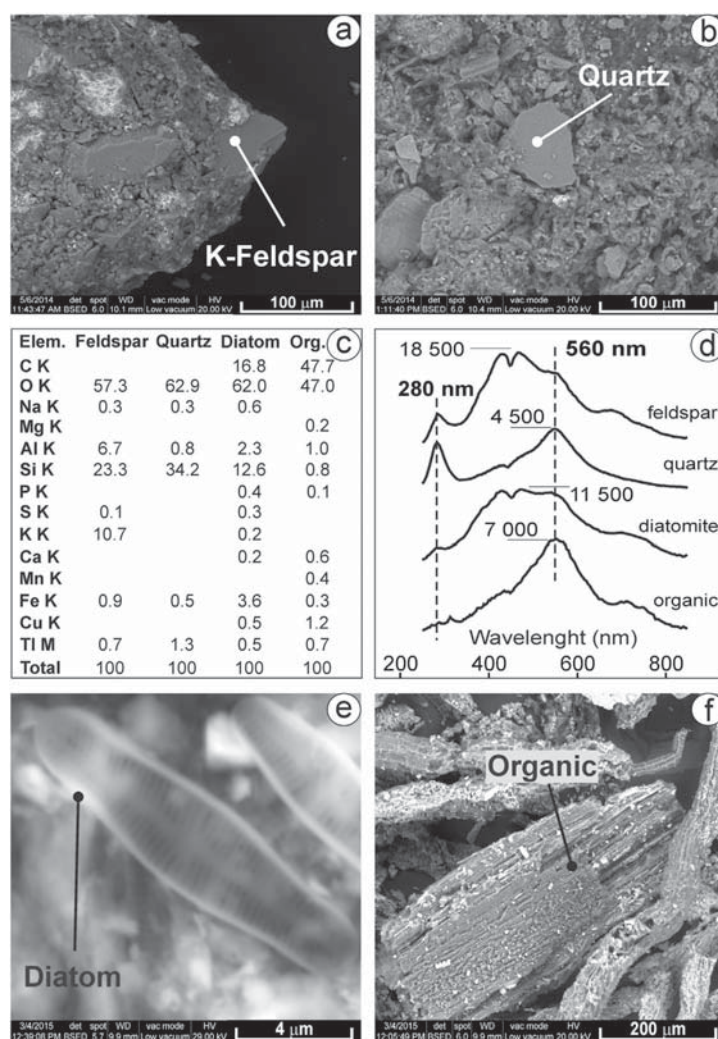


Fig. 5. Examples of TI-hosting minerals (a and b) and silicon-organic phases (e and f) in S2 downstream samples, combined ESEM-EDS (c) and CL (d) analyses.

Table 5
Solid phase distribution of thallium determined by the BCR sequential extraction procedure ^a.

Sample	F1			FII			FIII			R			Sum I–R ^c mg·kg ^{−1}	Total ^f mg·kg ^{−1}
	m ^b	sd ^c	% ^d	m	sd	%	m	sd	%	m	sd	%		
S1-WP	0.05	0.00	1.69	0.17	0.01	6.09	0.09	0.00	3.13	2.43	0.22	89.1	2.72	2.65
S1-RB	0.00	0.00	0.07	0.04	0.00	3.62	0.04	0.00	3.61	1.21	0.13	93.5	1.30	1.54
S1-SP	0.00	0.00	0.08	0.01	0.00	1.09	0.01	0.00	0.90	1.07	0.07	97.9	1.09	1.34
S1-F	0.00	0.00	0.08	0.02	0.00	1.70	0.01	0.00	1.35	1.09	0.03	97.1	1.13	1.30
S2-WP	0.00	0.00	0.05	0.10	0.01	5.40	0.02	0.00	1.00	1.73	0.09	93.8	1.84	2.19
S2-A	0.01	0.00	1.02	0.09	0.01	7.94	0.03	0.00	2.32	1.06	0.04	88.7	1.19	1.26
S2-B	0.03	0.00	3.22	0.09	0.01	11.3	0.02	0.00	2.42	0.67	0.09	83.7	0.80	0.87
S2-C	0.00	0.00	0.11	0.04	0.00	4.86	0.03	0.00	3.64	0.78	0.08	91.4	0.86	0.94
CRM	0.06	0.00	2.37	0.45	0.02	18.4	0.21	0.00	8.58	1.73	0.06	70.6	2.46	2.54

^a The BCR procedure is described in Table 1.

^b Mean value of extracted TI in the corresponding BCR step calculated by ICP-MS, in mg·kg^{−1}.

^c Standard deviation of three replicate BCR steps, in mg·kg^{−1}.

^d Percentage of extracted TI respect to the sum of the BCR steps (I–II–III–R).

^e Extracted TI as the sum of the BCR steps (I–II–III–R).

^f Total concentration of TI in samples measured by ICP-MS (Table 4).

and EDS analyses. In contrast, TI bound to labile fractions (steps I, II, and III) sums up to 11% in the waste pile (WP) and decrease to 3% in the farm soil downstream in the S1 site. These proportions are higher in S2 soils reaching 17%. Within these fractions, that nominally bound to Fe and Mn (oxyhydr)oxides (step II) is the most important labile TI fraction reaching approximately 50% of the amount extracted in the first three steps in soils from S1 zone and a decreasing proportion from 80% in the slag (S2-A) to 56% in the furthest sampling point downstream in S2 zone (S2-F). However, at the pH of the soils (Table 2) and in contrast to other toxic elements, TI does not significantly sorb to Fe oxides (Jacobson et al., 2005; Smeaton et al., 2012) although Martin et al. (2004) found that amorphous Fe and Al oxides were the main soil scavengers of TI in acidic and neutral soils polluted by pyrite tailings. Instead, Mn oxides may have an important role retaining TI (Jacobson et al., 2005; Peacock and Moon, 2012; Tremel et al., 1997) although ESEM-EDS analyses do not show any close association of TI to Mn mineral phases nor TI and Mn total concentrations correlate. Only the greater Mn content in S2 than S1 sites may account for the greater proportion of TI released upon the step II in the S2 samples as compared to that in S1 ones and be evidence of the tendency of TI to be retained in Mn oxides as it is described in the literature (Vanek et al., 2013; Vanek et al., 2011). However, ESEM-EDS analyses have shown large amounts of pennate diatom frustules characterized with a typical bilateral symmetry in S1 and more frequently in S2 soil samples (Figs. 4e and 5e). Biological surfaces of diatoms may contain functional groups with great capacity of reacting with both protons and metal ions (Gonzalez-Davila et al., 2000). The amphoteric nature and the affinity for metal adsorption of the siliceous skeleton are largely controlled by organic layers covering the frustules (Gelabert et al., 2004). As a result, they exert a strong control on the transfer of metals along the water column to soils and sediments, thereby regulating the concentration of dissolved metal ions in fresh water and diatoms being at the beginning of the trophic chains. In natural settings, bacteria degrade the organic membrane of diatoms after their death thus progressively exposing the underlying silica frustules to the aquatic environment. This is accompanied by a dramatic shift in metal binding properties and surface reactivity. For example, up to 90% of total trapped metals, located in the proton-binding sites of organic coatings (Pokrovsky et al., 2002) are likely to be released in the environment during diagenesis of diatom cells (Gelabert et al., 2006). However, when porous polysaccharidic layers decay, silanol groups of frustules may become exposed to freshwater leading to TI retention. This fraction could also be extracted within the second step of the sequential extraction procedure.

Thallium associated to the oxidisable fraction (nominally, organic matter and sulfides) is less important in accordance to the weak tendency of TI to bind to organic matter as compared to other monovalent metals (Jacobson et al., 2005), regardless the large OM content in S2 soils, and the oxidative conditions found in both experimental sites that reduces the stability of sulfide mineral phases. Lastly, the amount of TI released in step I (exchangeable fraction) is negligible in all samples.

These results are in agreement with those of Yang et al. (2005) who found up to 98% of total TI content associated to the residual fraction and help discriminating anthropogenic vs natural TI in soils. In contrast, Vanek et al. (2011) found a majority of TI bound to the reducible fraction (soil oxides) and a significant amount associated to the labile fraction in artificially TI contaminated soils. Based on this, spreading of TI in both studied areas is related to the dissemination of non-weathered natural TI-bearing quartz and aluminum-silicate large (i.e. non-colloidal size) particles with low transference to labile phases and biota. The continuous release of these particles to freshwater courses produces the accumulation of TI in affected soils in spite of the limited mobility of TI when it is bound to primary mineral particles. In addition, the role of Fe and Mn oxides as potential TI scavengers cannot be deduced from our results. Instead, biogenic

amorphous silicates could be significantly contributing to limit the incorporation of TI into the soil-water system.

5. Conclusions

Soils developed in the vicinity of hydrothermal mineralization zones in mining areas are susceptible to contain high levels of TI concentration. The exposition of mine wastes to atmospheric conditions and a favorable hydrological regime could potentially contaminate the environment. As a result, total TI concentrations found in scenarios S1 and S2 should be considered indicative of potential hazard for the soil-water system in the areas.

Thallium spreading from mine wastes is related to the physical decomposition of mineralized rocks, natural erosion, and later pedogenic processes giving raise to TI contents over natural backgrounds. Based on partitioning studies, spreading of TI in both areas is related to the dissemination of non-weathered natural TI-bearing quartz and aluminum-silicate large (i.e. non-colloidal size) particles with low transference to labile phases and biota. Besides, biogenic amorphous silicates could be significantly contributing to the TI spreading and therefore may limit the incorporation of TI into the soil-water system.

Full knowledge of the source, dispersion, and exposure to humans of TI is needed to assess the environmental impact derived from TI presence and to design effective remediation protocols.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness under the research project CTM2014-55321. MA. Gomez-Gonzalez was supported by the Ph.D. fellowship program FPI (BES-2011-046461). ICP-OES/MS analyses were performed at *Servicio de análisis químico (Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI)*, Universidad de Zaragoza. We are grateful to Marta Furio, Alberto Jorge, Cristina Paradella, Laura Tormo and Rafael Gonzalez for their assistance in the ESEM-CL and X-ray diffraction analyses performed at the Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC, Madrid) facilities.

References

- Barnishel, R., Bertsch, P.M., 1982. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical, microbiological properties. Aluminium. American Society of Agronomy, pp. 275–300.
- BOCM, 2007. Orden 2720/2006, 11 de agosto 204, pp. 29–30.
- European Union, Council Directive, 1992. 92/43/EEC of 21 May 1992 on the conservation of natural habitats and of wild fauna and flora. OJ L 206, 7–50.
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Methods of soil analyses. Part 1. Physical and mineralogical methods. Particle-size Analyses. Madison, Wlpp. 383–411.
- Gelabert, A., Pokrovsky, O.S., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., Mielczarski, J., et al., 2004. Study of diatoms/aqueous solution interface. I. Acid-base equilibria and spectroscopic observation of freshwater and marine species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4039–4058.
- Gelabert, A., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., 2006. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 839–857.
- Gomez-Gonzalez, M.A., Serrano, S., Laborda, F., Garrido, F., 2014. Spread and partitioning of arsenic in soils from a mine waste site in Madrid province (Spain). *Sci. Total Environ.* 500–501, 23–33.
- Gomez-Gonzalez, M.A., Garcia-Guinea, J., Garrido, F., Townsend, P.D., Marco, J.F., 2015. Thallium and manganese complexes involved in the luminescence emission of potassium-bearing aluminosilicates. *J. Lumin.* 159, 197–206.
- Gonzalez-Davila, M., Santana-Casiano, J.M., Laglera, L.M., 2000. Copper adsorption in diatom cultures. *Mar. Chem.* 70, 161–170.
- Helmhart, M., O'Day, P.A., Garcia-Guinea, J., Serrano, S., Garrido, F., 2012. Arsenic, copper, and zinc leaching through preferential flow in mining-impacted soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76, 449–462.
- Ikramuddin, M., Asmeron, Y., Nordstrom, P.M., Kinart, K.P., Martin, W.M., Digby, S.J.M., et al., 1983. Thallium: a potential guide to mineral-deposits. *J. Geochem. Explor.* 19, 465–490.
- Jacobson, A.R., McBride, M.B., Bayeve, P., Steenhuis, T.S., 2005. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Sci. Total Environ.* 345, 191–205.
- Jakubowska, M., Pasieczna, A., Zembruski, W., Swit, Z., Lukaszewski, Z., 2007. Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces. *Chemosphere* 66, 611–618.

- Karbowska, B., Zembrzuski, W., Jakubowska, M., Wojtkowiak, T., Pasieczna, A., Lukaszewski, Z., 2014. Translocation and mobility of thallium from zinc-lead ores. *J. Geochem. Explor.* 143, 127–135.
- Lis, J., Pasieczna, A., Karbowska, B., Zembrzuski, W., Lukaszewski, Z., 2003. Thallium in soils and stream sediments of a Zn–Pb mining and smelting area. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4569–4572.
- Lopez Anton, M.A., Spears, D.A., Diaz Somoano, M., Martinez Tarazona, M.R., 2013. Thallium in coal: analysis and environmental implications. *Fuel* 105, 13–18.
- Martin, F., Garcia, I., Dorronsoro, C., Simon, M., Aguilar, J., Ortiz, I., et al., 2004. Thallium behavior in soils polluted by pyrite tailings (Aznalcollar, Spain). *Soil Sediment Contam.* 13, 25–36.
- Martin-Crespo, T., Vindel, E., Lopez-Garcia, J.A., Cardellach, E., 2004. As-(Ag) sulphide veins in the Spanish Central System: further evidence for a hydrothermal event of Permian age. *Ore Geol. Rev.* 25, 199–219.
- Martinez-Sanchez, M.J., Perez-Sirvent, C., Garcia-Lorenzo, M.L., Tudela, M.L., Molina, J., Bech, J., 2009. Background and baseline values for thallium and antimony in soils from Murcia Region (SE, Spain) and their relationship with mineralogical composition. *Geophys. Res. Abstr.* 11.
- Massa, P.J., Ikramuddin, M., 1986. Thallium in gold-silver-bearing quartz veins and associated volcanic-rocks from the Como mining district, Nevada, USA. *Chem. Geol.* 54, 27–34.
- Moreno-Jimenez, E., Penalosa, J.M., Manzano, R., Carpena-Ruiz, R.O., Gamarra, R., Esteban, E., 2009. Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *J. Hazard. Mater.* 162, 854–859.
- Moreno-Jimenez, E., Manzano, R., Esteban, E., Penalosa, J., 2010. The fate of arsenic in soils adjacent to an old mine site (Bustarviejo, Spain): mobility and transfer to native flora. *J. Soils Sediments* 10, 301–312.
- Peacock, C.L., Moon, E.M., 2012. Oxidative scavenging of thallium by birnessite: explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 84, 297–313.
- Peter, A.L.J., Viraraghavan, T., 2005. Thallium: a review of public health and environmental concerns. *Environ. Int.* 31, 493–501.
- Pokrovsky, O.S., Gelabert, A., Viers, J., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., 2002. Study of diatoms/aqueous solution interface. II. Interaction of trace metals (Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Al) with freshwater and marine diatoms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 A609–A609.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., et al., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61.
- Recio-Vazquez, L., Garcia-Guinea, J., Carral, P., Maria Alvarez, A., Garrido, F., 2011. Arsenic mining waste in the catchment area of the Madrid Detrital Aquifer (Spain). *Water Air Soil Pollut.* 214, 307–320.
- Scheckel, K.G., Lombi, E., Rock, S.A., McLaughlin, M.J., 2004. In vivo synchrotron study of thallium speciation and compartmentation in Iberis intermedia. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5095–5100.
- Shah, M.T., Ikramuddin, M., Shervais, J.W., 1994. Behaviour of Tl relative to K, Rb, Sr, Ba in mineralized and unmineralized metavolcanics from the Dir area, northern Pakistan. *Mineral. Deposita* 29, 422–426.
- Smeaton, C.M., Walshe, G.E., Fryer, B.J., Weisener, C.G., 2012. Reductive dissolution of Tl(I)–jarosite by *Shewanella putrefaciens*: providing new insights into Tl biogeochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11086–11094.
- Staflov, T., Sajin, R., Alijagic, J., 2013. Distribution of arsenic, antimony, and thallium in soil in Kavadarci and its surroundings, Republic of Macedonia. *Soil Sediment Contam.* 22, 105–118.
- Tatsi, K., Turner, A., 2014. Distributions and concentrations of thallium in surface waters of a region impacted by historical metal mining (Cornwall, UK). *Sci. Total Environ.* 473, 139–146.
- Thomas, G.W., 1982. Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties. Exchangeable Cations. Soil Science Society of America, pp. 159–166.
- Tremel, A., Masson, P., Sterckeman, T., Baize, D., Mench, M., 1997. Thallium in French agrosystems. I. Thallium contents in arable soils. *Environ. Pollut.* 95, 293–302.
- Vanek, A., Komarek, M., Vokurkova, P., Mihaljevic, M., Sebek, O., Panuskova, G., et al., 2011. Effect of illite and birnessite on thallium retention and bioavailability in contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 191, 170–176.
- Vanek, A., Chrastny, V., Komarek, M., Penizek, V., Teper, L., Cabala, J., et al., 2013. Geochemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area. *J. Geochem. Explor.* 124, 176–182.
- Vanek, A., Groesslova, Z., Mihaljevic, M., Ettler, V., Chrastny, V., Komarek, M., et al., 2015. Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering: a model rhizospheric experiment. *J. Hazard. Mater.* 283, 148–156.
- Villar, M., Alava, F., Lavilla, I., Bendicho, C., 2001. Operational speciation of thallium in environmental solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry according to the BCR sequential extraction scheme. *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 1424–1428.
- Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37, 29–38.
- Xiao, T.F., Guha, J., Boyle, D., Liu, C.Q., Zheng, B.S., Wilson, G.C., et al., 2004. Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard? *Environ. Int.* 30, 501–507.
- Xiao, T., Yang, F., Li, S., Zheng, B., Ning, Z., 2012. Thallium pollution in China: a geoenvironmental perspective. *Sci. Total Environ.* 421, 51–58.
- Yang, C., Chen, Y., Peng, P., Li, C., Chang, X., Xie, C., 2005. Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Sci. Total Environ.* 341, 159–172.
- Zitko, V., 1975. Toxicity and pollution potential of thallium. *Sci. Total Environ.* 4, 185–192.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Colloidal mobilization of arsenic from mining-affected soils by surface runoff

Q5

Q4

Miguel Angel Gomez-Gonzalez^a, Andreas Voegelin^b, Javier Garcia-Guinea^a,
Eduardo Bolea^c, Francisco Laborda^c, Fernando Garrido^{a,*}

^a Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN, CSIC), C/ Jose Gutierrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain

^b EAWAG, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Ueberlandstrasse 133, 8600 Duebendorf, Switzerland

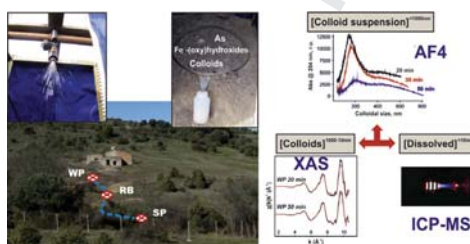
Q1

^c Instituto Universitario de Ciencias Ambientales (IUCA), Universidad de Zaragoza, C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- A rainfall simulation study on mine wastes was performed to evaluate As release.
- As is being mobilized as colloidal scorodite for 50 min of simulated rainfall.
- Nanometric colloidal ferrihydrite acts as As(V)-carrier phase downstream.
- Scorodite-rich wastes are releasing As by weathering and erosion processes.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 June 2015
Received in revised form
2 September 2015
Accepted 24 September 2015
Available online xxx

Keywords:

Arsenic
Runoff
Colloids
AF4-ICP-MS
XAS
Rainfall simulation

ABSTRACT

Scorodite-rich wastes left as a legacy of mining and smelting operations pose a threat to environmental health. Colloids formed by the weathering of processing wastes may control the release of arsenic (As) into surface waters. At a former mine site in Madrid (Spain), we investigated the mobilization of colloidal As by surface runoff from weathered processing wastes and from sediments in the bed of a draining creek and a downstream sedimentation-pond. Colloids mobilized by surface runoff during simulated rain events were characterized for their composition, structure and mode of As uptake using asymmetric flow field-flow fractionation coupled to inductively plasma mass spectrometry (AF4-ICP-MS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the As and Fe K-edges. Colloidal scorodite mobilized in surface runoff from the waste pile is acting as a mobile As carrier. In surface runoff from the river bed and the sedimentation pond, ferrihydrite was identified as the dominant As-bearing colloidal phase. The results from this study suggest that mobilization of As-bearing colloids by surface runoff may play an important role in the dispersion of As from metallurgical wastes deposited above ground and needs to be considered in risk assessment.

© 2015 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

Mining and smelting operations have changed the global distribution and occurrence of metal(oid)s at the Earth's surface (Rauch, 2012), and the release of metals and metalloids from mining and processing wastes into aquatic and terrestrial

* Corresponding author.

E-mail address: fernando.garrido@mncn.csic.es (F. Garrido).

environments may threaten environmental and human health. Human activities have led to substantial As contamination in the environment (Morin and Calas, 2006), as often occurs in association with economically relevant metal ores. Accordingly, the roasting and smelting of metal ores has led to widespread environmental contamination via atmospheric emissions and deposition of waste materials (Vaughan, 2006). In Spain, there are many As-affected legacy sites affected from former mining activities. Often, As-bearing processing wastes had been dumped above ground and remain exposed to rainfall and weathering, posing a risk for adjacent water bodies (Garcia-Sanchez and Alvarez-Ayuso, 2003).

The weathering of processing sulfide-containing wastes leads to the formation of acid mine drainage (AMD). The oxidation of Fe(II) and precipitation of Fe(III) in neutralized AMD may lead to the formation of mobile colloidal carriers for As (Cheng et al., 2009). Due to their physicochemical properties, colloids may persist in aqueous suspensions over extended periods of time and act as carriers for poorly soluble metals and metalloids in surface and subsurface environments (Kretzschmar and Sticher, 1997). The affinity of As to colloidal Fe(III) and the importance of such colloidal particles as As-mobilizing carriers in the environment has been documented (Fritzsche et al., 2011). For instance, Grosbois et al. (2011) identified different As-carriers during the transport of solid particulate matter in varying abundances according to the hydrological cycle of a river draining a former gold mine district in France. Furthermore, colloids and colloid-associated contaminants, mobilized by rainfall within ephemeral overland courses, can be transported rapidly through the vadose zone with minimal interaction with the soil matrix (Ranville et al., 2005). This can be attributed to the presence of preferential flow paths, which in turn may play a role in the solid-phase As distribution and As retention mechanism in soils, especially in locations affected by large amounts of metals released with AMD (Helmhart et al., 2012). Overall, the importance of surface runoff as compared to infiltration for As dispersion may vary with rainfall intensity and duration, vegetation cover, soil topography, as well as soil physical properties and flow conditions through soils and riverbeds. Irrespective of the mode of colloid transport, the nature and stability of As-bearing colloids in tailings and mining wastes that control the extent of As release needs to be assessed.

The combined use of spectroscopic, spectrometric and fractionation techniques offers the means to gain information on the size-dependent elemental composition of colloids, the nature of the colloidal carrier phase, and the speciation of associated contaminants. Rainfall simulation experiments on the other hand, allow to control rainfall parameters (intensity and duration) and to exclude the inherent variability associated with natural rain that increases the complexity of stormwater quality research (Bian et al., 2011). Simulated rainfall have been used to assess heavy metal contamination in urban areas (Wicke et al., 2012), but only few studies have been performed on contaminated soils under natural conditions (Fernandez-Galvez et al., 2008). To date, however, the colloid-facilitated release of As with surface runoff in mining-affected areas has not been assessed.

Asymmetric flow field-flow fractionation (AF4) is a separation technique for the characterization of colloids from natural samples (Laborda et al., 2011). When coupled to an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), the size-dependent elemental composition of the colloidal phases can be determined. For instance, Neubauer et al. (2013) characterized the colloid distribution in soil runoff as generated by storm events using AF4-ICP-MS. The authors showed that a colloidal fraction ranging from 0.2 to 0.45 μm was mobilized but they did not assess the speciation of the colloidal As. Direct insight into the speciation of colloidal As and Fe can be gained using X-ray absorption spectroscopy (XAS), widely

used to study the speciation of As and Fe in natural samples (O'Day et al., 2004; Voegelin et al., 2007), including dispersible soil colloids (Regelink et al., 2014; Serrano et al., 2015).

In previous studies, we examined the dispersion and solid phase partitioning of As in soils and sediments affected by weathering and erosion of metallurgical processing wastes at a former mining and smelting site in Madrid province (Gomez-Gonzalez et al., 2014). In the same area, the molecular-scale speciation of As associated to colloids detached from soil extracts has previously been studied (Serrano et al., 2015). In this continuing work, we aimed at determining the extent and mode of colloidal As mobilization with surface runoff during simulated rain events. AF4-ICP-MS was used to determine the colloid size distribution and As partitioning between the dissolved and colloidal phase, and Fe and As K-edge XAS to determine the colloidal carrier phase and colloidal As speciation.

2. Materials and methods

2.1. Site description

The experiment was conducted in a sub-catchment of the Guadalix River (Madrid, Spain) at the foot of the 'Sistema Central' mountain range (40°45'34.33" N – 3°41'07.13" O, 929 m altitude). In the area, metal sulfides and wolframite ores in association with quartz veins were mined for tungsten extraction during the Second World War. The abandoned smelting factory along with mining wastes deposited above ground still remain at this site (Helmhart et al., 2012). The massive pile of processing wastes (approximately 6 × 6 m, 1 m-thick, 19 g As kg⁻¹), is subjected to weathering and erosion (Gomez-Gonzalez et al., 2014). The site is representative for many other legacy sites in Madrid province and other regions of Spain.

The average annual rainfall in the area reaches 705 mm and the average temperature, 13.3 °C (Spanish Agency of Meteorology, AEMET). About 188–201 mm of the annual rain precipitate in winter, 197–213 mm in spring, 85–93 mm in summer and 200–233 in autumn. Rainfall simulation tests were performed at: A) the arsenic-bearing waste pile (WP); B) the river bed (RB) of a small stream (~1 m wide) that seasonally collects surface runoff from WP; and C) the sediment that accumulates downstream in an artificial sedimentation pond (SP) (Fig. S1). During intense rainfall, a major part of runoff waters is usually retained in the sedimentation pond remaining stagnant over several days until evaporation and infiltration lead to the drying out of the pond.

Physical, chemical, and mineralogical properties of the topmost layer of soils and sediments at the experimental locations are in Table 1.

2.2. Rainfall simulation experiments

Simulation experiments were performed using the portable rainfall simulator designed by Calvo et al. (1988) and modified by Cerda et al. (1997). Single rainfall events of distilled water were applied at 28 mm h⁻¹ during 60 min in each experimental location. The basic components of the simulator and the experimental conditions are described in the Supplementary Material (Figures S2 and S3).

2.3. Isolation of the colloid-suspensions in runoff

Three fractions of the runoff suspensions from the rainfall simulations were analyzed: (i) the colloid-containing suspension (CS, ≤1000 nm) obtained after centrifugation of the runoff suspension for the removal of particulate material, (ii) the solid

Table 1
Physical and chemical properties of bulk samples.

Characteristics	Samples		
	WP	RB	SP
pH ^a	3.3	4.3	6.1
E.C. ($\mu\text{S cm}^{-1}$) ^b	2320	93.7	110
ECEC (eq kg ⁻¹) ^c	0.79	0.11	0.05
TOC (%) ^d	0.03	0.24	0.20
Soil texture (%) ^e			
Sand	53	30	70
Silt	—	44	18
Clay	47	26	12
Element concentration (mg kg ⁻¹) ^f			
Al	1100	422	257
Fe	25,230	45,530	16,980
Cu	1390	99	52
Zn	151	82	73
As	14,390	620	94
Pb	465	29	22
Mineralogical composition ^g			
Major phases	Scorodite Gypsum	Illite Kaolinite Quartz	Illite Microcline Kaolinite Albite
Minor phases	Quartz Hematite	Muscovite Albite	Quartz Montmorillonite

^a Potassium chloride (KCl, 3 mol L⁻¹) was used as electrolyte solution for pH measurements.

^b E.C. = Electrical conductivity.

^c ECEC = Effective Cation exchange capacity as the sum of Ca, Mg, Na, K and Al (Shuman 1990).

^d TOC = Total organic carbon determined by wet digestion (Walkley and Black 1934).

^e Texture was determined by the pipette method after removing soil organic matter (Gee and Bauder 1982).

^f Pseudo-total concentration measured by ICP-OES after aqua regia + microwave digestion (Chen and Ma 2001).

^g Determined by qualitative XRD analysis. Major phases are those with more than 15% contribution to the total composition.

colloids (1000–10 nm) isolated from the colloid-containing suspension by ultrafiltration using 10-nm membranes, and (iii) the dissolved fraction (DF) that passed 10-nm ultrafiltration membranes. The colloid-suspension (CS, ≤ 1000 nm) thus includes both the solid colloids (1000–10 nm) and the dissolved fraction (≤ 10 nm). Runoff samples were subjected to the protocol described in the [supplementary material \(Figure S4\)](#).

2.4. Size characterization and elemental quantification by AF4-ICP-MS

The particle size distribution and elemental composition of the colloid suspensions were determined by AF4 (AF2000 model, *Postnova Analytics*) coupled to ICP-MS, a technique that has previously been shown to allow the determination of the size distribution of natural colloids generated in contaminated soils and the quantification of the colloidal mobilized metal(loid)s ([Neubauer et al., 2013](#)). An advantage of the AF4 technique is the mild separation conditions in absence of stationary phase, which preserves the original colloid size distribution. The AF4-ICP-MS specifications as well as recovery calculations are presented in the [Supplementary Material \(Tables S2 and S3\)](#).

2.5. As and Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS) analyses

Arsenic and Fe XAS measurements were done on the colloids (1000–10 nm) isolated from the colloid suspension obtained from the waste-pile and the sedimentation-pond after 20 and 50 min of simulated rainfall. Arsenic and Fe K-edge EXAFS spectra were recorded at the bending magnet BM25 A beamline at the ESRF-

European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France). Additional As EXAFS spectra from the SP colloids were recorded at beamline 22 of the ALBA Synchrotron Facility (Barcelona, Spain). Methods and reference materials are described in the [Supplementary Material \(Table S4\)](#).

3. Results

3.1. Characterization of colloid-suspensions

The volumes, pH and electrical conductivity of runoff suspensions collected during the simulated 60-min rain events with 28 mm of rainfall are listed in [Table 2](#). Given the collected volumes and the total amount of distilled water applied per rain event, only 6% (WP) to 19% (RB) of the applied rainfall contributed to surface runoff, whereas the major fraction (94–81%) infiltrated into the subsurface. The acidity and electrical conductivity (EC) of the colloid-suspensions remained almost constant with time. The colloid concentration in the suspensions is summarized in [Table 3](#) and [Figure S5 \(Supplementary Material\)](#). In the waste-pile and river-bed, with clay contents of 47% and 26% ([Table 1](#)), respectively, the colloid concentration in the suspensions remained almost constant with time over the rainfall simulation, while in the sedimentation-pond, with the lowest clay content (12%), the colloid concentration in the colloid-suspension decreased markedly during the initial 20 min of rainfall, and varied around a mean value of 0.26 mg L⁻¹ over the rest of the irrigation period ([Fig. S5](#)).

The fractions of total As in runoff in colloidal form (97%, 0.8% 22% for waste-pile, river-bed and sedimentation-pond, respectively) indicated near exclusive As mobilization in colloidal form from the waste-pile, an important colloidal As mobilization from the sedimentation-pond and only dissolved As mobilization from the river-bed ([Table 3](#)). The fraction of dissolved Fe was negligible in all cases, indicating near-exclusive association of Fe with suspended colloids.

The molar As/Fe ratio in colloids in mobilized form the waste-pile zone was near unity, while this parameter was 0.36–0.58 and 0.05 in colloids from river-bed and sedimentation-pond, respectively. This disparity pointed to differences in the As mode of association to colloids that warrant examination by XAS.

Both As and Fe concentrations in the colloid-suspension expressed per mass of colloids decreased at the end of the experiments (50 min), although the colloid concentration itself remained constant. Notably, the As concentration in the colloidal phase was about 1.9 (river-bed) to 2.9 (waste-pile and sedimentation-pond) times higher than in the corresponding bulk materials ([Tables 1 and 3](#)), indicating that As was enriched in the colloid-size fraction of the waste and sediment materials. Conversely, the Fe concentration in colloids mobilized from the waste-pile was similar to the Fe concentration in the waste material, whereas the Fe concentration in colloids mobilized from the river-bed and the sedimentation-pond decreased 5–10 times. This could be partially explained by the formation of Fe-(hydr)oxide coatings ([Gomez-Gonzalez et al., 2014](#)) on the surface of aluminum-silicate particles ([Table 1](#)) larger than the size of colloids (<1000 nm) in both the river-bed and the sedimentation-pond.

3.2. Size characterization of the colloids from the sedimentation-pond

The colloid suspensions from the waste-pile and the river-bed could not be measured by AF4. In the waste-pile this was due to the high electrical conductivity of its runoff suspensions ([Table 2](#)) which led to irreversible colloids absorption onto the AF4 channel membrane. The colloid concentrations in the runoff suspensions

Table 2
Physical characteristics of the collected runoff suspensions ^a.

Sampling location	Runoff time min	Runoff volume ^b mm	pH	Electrical conductivity $\mu\text{S cm}^{-1}$
WP	0–10	0.27	3.90	1567
	10–20	0.23	4.08	1532
	20–30	0.27	4.16	1580
	30–40	0.24	4.04	1640
	40–50	0.30	4.14	1585
	50–60	0.32	4.20	1548
	Total surface runoff ^c	1.63 (6%)		
RB	0–5	0.45	4.54	198
	5–10	0.45	4.60	164
	10–15	0.47	4.63	143
	15–20	0.45	4.64	133
	20–25	0.44	4.60	147
	25–30	0.43	4.52	163
	30–35	0.37	4.57	169
	35–40	0.40	4.63	160
	40–45	0.46	4.56	159
	45–50	0.44	4.54	156
	50–55	0.48	4.68	136
	55–60	0.49	4.54	157
	Total surface runoff ^c	5.33 (19%)		
SP	0–5	0.28	6.24	53
	5–10	0.31	6.26	52
	10–15	0.30	6.44	44
	15–20	0.37	6.33	43
	20–25	0.39	6.41	40
	25–30	0.42	6.18	41
	30–35	0.44	5.96	46
	35–40	0.46	5.90	38
	40–45	0.48	5.94	37
	45–50	0.45	6.25	33
	50–55	0.44	6.34	30
	55–60	0.48	6.43	23
	Total surface runoff ^c	4.81 (17%)		

^a Distilled water was used in the rainfall simulation tests.

^b Volume of runoff collected during the rainfall simulation test at waste-pile (WP), river-bed (RB) and sedimentation-pond (SP).

^c Defined as the sum of all volumes collected during the experiment. The percentage of water collected respect to the total water pumped during the experiment (28 mm) is presented in parenthesis.

from the river-bed were too low to be determined by AF4 (Table 3, Fig. S6). Conversely, the particle size distribution and associated As, Fe and Al concentrations in the colloid-suspensions (20, 35 and 50 min) of the sedimentation-pond zone were obtained by AF4-ICP-MS (Fig. 1 and S7). Size distribution maxima were 147 nm, 160 nm and 195 nm for the colloid-suspensions obtained at 20, 35 and 50 min of rainfall, respectively. The maxima corresponding to the secondary shoulder visible at 20 and 35 min and to the defined secondary peak at 50 min of rainfall varied little (~460 nm) as estimated by fitting the fractograms to a double-peak lorentzian function (Fig. 1a).

Concentration maxima were estimated by fitting a lognormal function (Fig. 1b; maxima, white circle; confidence interval (color line) at 95% probability). Arsenic and Fe concentration maxima appeared at 143, 115 and 136 nm for the colloid-suspension obtained at 20, 35 and 50 min of irrigation time, indicating a similar behavior of these elements in the colloidal mobilization. The Al concentration maxima appeared at 156, 121 and 166 nm for the same irrigation times.

3.3. Speciation of colloidal As and Fe by K-edge XAS

The As and Fe K-edge XANES spectra of colloids isolated from runoff from the waste-pile and sedimentation-pond (Figure S8, Supplementary Material), indicated As(V) and Fe(III) as the dominant oxidation states. The As and Fe K-edge EXAFS spectra of colloids from the waste-pile runoff and XANES spectra of colloids from the sedimentation-pond together with the reconstructed linear

combination fitting (LCF) spectra are shown in Fig. 2 and the LCF results are listed in Table 4. In the case of colloids from the sedimentation-pond, only the XANES spectra were evaluated due to the low quality of the corresponding EXAFS spectra. Arsenic K-edge EXAFS spectra from the waste-pile runoff indicated a major contribution (91–94%) from scorodite and minor contribution of As(V) sorbed to ferrihydrite (6–9%) at both irrigation times. Iron K-edge EXAFS spectra also showed a major contribution from scorodite (91–96%) and minor amounts of nontronite (9%) and hematite (4%). Results from shell-by-shell fit analysis of As and Fe K-edge EXAFS spectra of colloids from the waste-pile were in line with a dominant fraction of As and Fe in scorodite (Table S5, details on shell-fit procedure in Supplementary Material).

The LCF analysis of the As and Fe K-edge XANES spectra of colloids from the sedimentation-pond on the other hand, revealed a dominant fraction of As(V) sorbed to ferrihydrite and Fe(III) in smectite (50%), nontronite (21–27%) and schwertmannite (23–29%) (Table 4, Fig. 2) suggesting that Fe was mainly contained in clay minerals, and to a lesser extent poorly crystalline Fe(III)-(hydr)oxides.

4. Discussion

4.1. Colloidal scorodite as potential nanovector for As dispersion with surface runoff

Although scorodite may be thermodynamically unstable when exposed to water containing low Fe and As concentrations, the

Table 3As and Fe concentrations of colloid (≤ 1000 nm) suspensions (CS) and dissolved fractions (DF) ≤ 10 nm (\pm standard deviation, $n = 3^a$).

Sample	Time	Fraction	As $\mu\text{g L}^{-1}\text{b,c}$	Fe	Colloid concent. ^d mg L^{-1}	Molar As/Fe ratio	As concent $\text{mg kg colloid}^{-1}\text{e}$	Fe concent
WP	20 min	CS	4500 \pm 5	3230 \pm 303	109	1.04	41 $\cdot 10^3$	30 $\cdot 10^3$
		DF	128 \pm 7	<QL				
		Colloids	4372 ^f	3230				
WP	40 min	CS	4600 \pm 23	3480 \pm 215	95	0.98	48 $\cdot 10^3$	36 $\cdot 10^3$
		DF	112 \pm 2	<QL				
		Colloids	4488	3480				
WP	50 min	CS	3590 \pm 18	2660 \pm 382	102	1.01	35 $\cdot 10^3$	26 $\cdot 10^3$
		DF	78 \pm 2	<QL				
		Colloids	3512	2660				
RB	20 min	CS	281 \pm 6	588 \pm 303	200	0.36	1410	2940
		DF	298 \pm 4	<QL				
		Colloids	—	588				
RB	35 min	CS	262 \pm 6	587 \pm 185	207	0.33	1270	2840
		DF	260 \pm 6	<QL				
		Colloids	2	587				
RB	50 min	CS	146 \pm 7	186 \pm 206	154	0.58	950	1210
		DF	148 \pm 8	<QL				
		Colloids	—	186				
SP	20 min	CS	131 \pm 5	1870 \pm 253	399	0.05	330	4690
		DF	100 \pm 4	<QL				
		Colloids	31	1870				
SP	35 min	CS	128 \pm 6	1990 \pm 290	437	0.05	290	4550
		DF	106 \pm 5	<QL				
		Colloids	22	1990				
SP	50 min	CS	96 \pm 6	1060 \pm 348	427	0.05	200	2200
		DF	72 \pm 6	<QL				
		Colloids	24	1060				

^a Standard deviation was calculated by triplicate determination of the same aliquot.^b Elemental concentration was expressed on μg of metal per liter of colloid suspension (CS).^c Quantification limits (QL) for ICP-MS measurement of As was $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $73 \mu\text{g L}^{-1}$ for ICP-OES measurements of Fe.^d Mass of colloids calculated according to Plathe et al., 2010.^e Milligrams of As and Fe per kilogram of colloids (1000–10 nm).^f As and Fe concentrations of colloids (1000–10 nm) were defined as the difference between the concentration of the CS and the DF.

dissolution of synthetic scorodite over the pH range 5–9 has been shown to be slow (Bluteau and Demopoulos, 2007), and Paktunc and Bruggeman (2010) reported that As solubility in equilibrium with scorodite is lowest at pH 3–4. Our results show that colloidal scorodite mobilized with surface runoff is acting as a mobile As carrier. Molecular-scale colloidal As speciation confirms the presence of scorodite in the colloids isolated from the waste-pile colloid-suspensions (Table 4 and S5, Fig. 2). These results are in agreement with the molar As/Fe ratio in the colloid-suspension (Table 3) and the XRD analyses (Table 1). The colloidal stability and mobility of scorodite is expected to depend on its surface charge, but respective data is scarce. According to Robins (1987), scorodite formed at pH < 1.8 exhibit a negative surface charge, whereas the formation of a surface Fe(III)-(hydr)oxide may lead to a positive surface charge. Other surface transformation on the colloidal scorodite may also take place affecting the stability of weathered scorodite colloids.

From the waste-pile material, As was mainly mobilized in colloidal form, with colloidal As concentrations between 3512 and 4488 $\mu\text{g L}^{-1}$. Based on the average As concentration in the colloid-suspensions from the waste-pile (Table 3) and the volume of surface runoff, about 6.7 mg of colloidal As were released with the surface runoff from the irrigated area (0.24 m^2) during the 60-min rainfall simulation, corresponding to $\sim 28 \text{ mg colloidal As per m}^2$ waste-pile surface. Considering that the dumped processing wastes cover about 36 m^2 , roughly 1 g of colloidal As could be released by surface runoff during a natural rainfall event with a duration and intensity similar to the simulation (60 min, 28 mm of rainfall). During the simulated rainfall event, 6% of the water volume applied to the waste pile surface was collected as surface runoff (Table 2), suggesting that most water infiltrated into the waste material.

Colloidal scorodite could also contribute to vertical transport of As into deeper soil horizons. Indeed, a recent study at the same site (Gomez-Gonzalez et al., 2014) indicated the presence of scorodite at greater depths, although the fraction of scorodite decreased with depth at the expense of As(V) sorbed to Fe(III)-(hydr)oxides.

Rainfall intensity and duration affect the runoff/infiltration ratio and this should be considered site-specific. In the studied area, rainfall events with >10 mm occur on average on 18.5 days per year, and storm events with >30 mm of precipitation on 2 days per year (Guía resumida del clima en España (1981–2010), www.aemet.es). This indicates that the potential for continuing As dispersion via colloidal As release and surface runoff is substantial unless remediation actions are taken.

4.2. Potential migration of colloidal As into the downstream soils

Arsenic-bearing colloids in runoff suspensions from the river-bed and the sedimentation-pond greatly differ from those identified in the waste-pile zone. Two processes are depicted from our results: First, virtually no colloidal scorodite mobilized from the waste-pile appears at the river-bed. At this second experimental zone, colloidal As concentrations are negligible compared to dissolved ones (Table 3). Along the river-bed, a large fraction of As released after scorodite dissolution might be leached through the river-bed itself, and through preferential flow paths in the subsoil, as suggested by Helmhart et al. (2012). Second, in the sedimentation-pond, where a major part of runoff waters is retained and may remain stagnant over several days before drying out, colloidal As is mostly As(V) associated with ferrihydrite or other Fe(III)-(hydr)oxides.

The increasing pH in the river-bed and sedimentation-pond, i.e.,

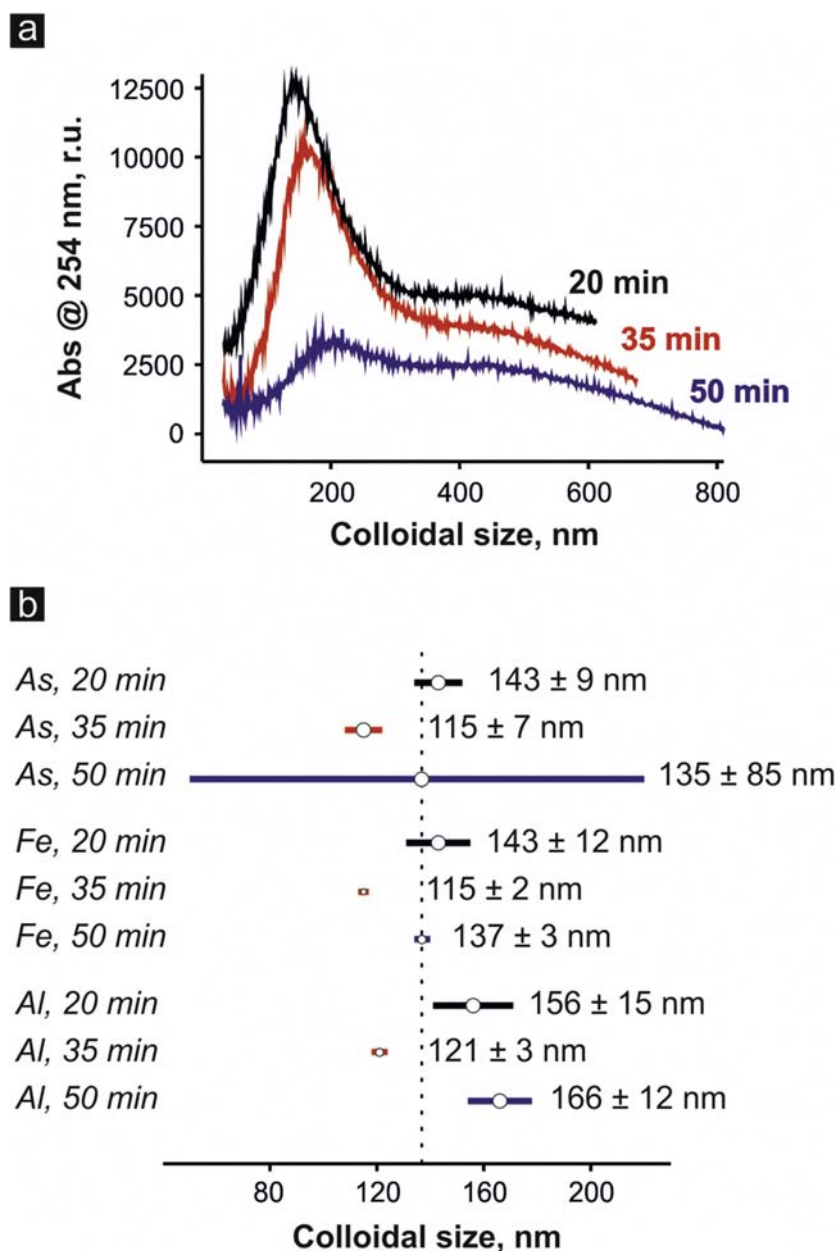


Fig. 1. (a) AF4-UV-vis fractograms of colloid-suspension from the sedimentation-pond at 20 (black), 35 (red), and 50 min (blue). (b) Concentration maxima (white circle) fractograms and confidence interval (color line) at 95% probability. Dotted line represents the average size maxima of all elements and times (131 nm of size). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

with increasing distance from the waste pile may favor scorodite dissolution and As(V) resorption to (amorphous) Fe(III)-(hydr)oxide colloids (Serrano et al., 2015). Ferrihydrite has a high capacity for As(V) uptake (Fritzsche et al., 2011), and their association has been extensively reported (Johnson and Hallberg, 2005). The present study indicates that a fraction of As-bearing Fe(III)-(hydr)oxide

colloids contained in the sedimentation-pond as spectroscopically described in the dispersible colloidal fraction by Serrano et al. (2015) are potentially mobilizable and may behave as colloidal As carriers within runoff generated by strong rain events.

The differences in colloid size-distributions derived from AF4-UV-vis (Fig. 1a) and AF4-ICP-MS fractograms (Fig. 1b) as well as

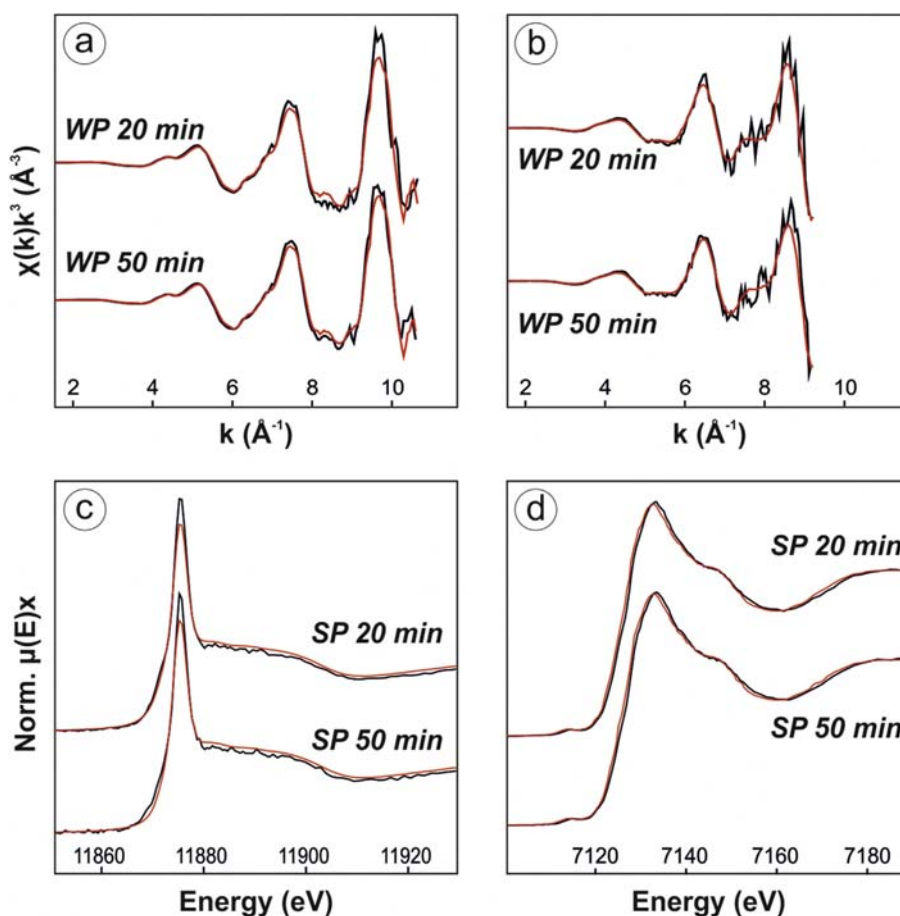


Fig. 2. Arsenic (a) and iron (b) K-edge EXAFS spectra of waste-pile (WP) colloids. Arsenic (c) and iron (d) XANES spectra of sedimentation-pond (SP) colloids. Black lines, experimental data; red lines, LCF results (Table 4 for LCF values). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the slight discrepancy in temporal trends of Fe and Al (Fig. 1b and S7) may be due to Al-containing clay minerals in the colloidal fraction of the sedimentation-pond runoff (Table 4), whose laminar structure affects the hydrodynamic diameter of the particles measured by AF4.

The use of distilled water as rainfall instead of artificial rainwater with background electrolyte concentrations may introduce some disparity with natural rain events. However, Vazquez et al. (2003) reported ionic rainfall compositions in NW Spain with a range of electrical conductivities similar to the ones obtained in our river-bed and sedimentation-pond runoff suspensions. According to that, we would not expect drastic differences in the use of distilled water rather than a slight enhance of colloids release.

5. Conclusions

The results from this study suggest that colloidal scorodite may be released from mining wastes and act as an As carrier in surface runoff. Similarly, As(V) immobilize by sorption to Fe(III)-(hydr) oxides in the sediments from the sedimentation-pond may be susceptible to mobilization in colloidal form.

Deposited mine wastes from legacy mining activities in Spain, should therefore be isolated to reduce weathering and colloid transport with surface runoff which may result in the dispersion of As in both colloidal and dissolved As form. This should be taken into account when As-rich metallurgical wastes are deposited above ground, because both scorodite and ferrihydrite should not be considered as effective trapping systems of As(V). More research is needed, however, to better quantify the importance of As mobilization with surface and subsurface runoff in colloidal and dissolved form in order to effectively prevent As release to the environment. Also, the application of any capping system aiming to prevent the wastes from erosion could limit the colloids and contaminants migration in the environment.

Rainfall simulation experiments and advanced separation techniques such as AF4-ICP-MS are suitable analytical procedures to characterize suspended colloids in runoff and study their potential for colloid-facilitated contaminant release and transport. XAS provides complementary molecular-level insight into the speciation of inorganic contaminants in the colloidal phase.

Table 4
Linear combination fit results for As and Fe K-edge EXAFS or XANES spectra.

As EXAFS/XANES ^a												
Sample	Scorodite ^b		As sorbed to ferrihydrite ^b				R Factor ^e	Red χ^2 ^f				
	% ^c	Δ eV ^d	%	Δ eV								
WP	94.2	—	5.7	—			0.0249	0.8562				
20 min ^g												
WP	91.3	—	8.7	—			0.0199	0.6527				
50 min ^g												
SP			99.7	−0.3			0.0116	0.0062				
20 min ^h												
SP			99.6	−0.4			0.0125	0.0068				
50 min ^h												
Fe EXAFS/XANES ^a												
Sample	Scorodite ^b		Nontronite ^b		Hematite ^b		Smectite ^b		Schwertmannite ^b	R Factor	Red χ^2	
	%	Δ eV	%	Δ eV	%	Δ eV	%	Δ eV				
WP	91.1	—	8.6	—						0.0517	0.665	
20 min ⁱ												
WP	95.7	—			4.2	—				0.0505	0.619	
50 min ⁱ												
SP			27.1	0.1			50.3	−0.1	23.3	0.2	0.0003	0.0001
20 min ^j												
SP			20.9	0.3			50.4	−0.1	29.3	−0.1	0.0003	0.0001
50 min ^j												

^a EXAFS spectra of waste-pile (WP) colloids and XANES spectra of sedimentation-pond (SP) colloids were analyzed by LCF analyses.

^b The scorodite reference spectrum was obtained from Savage et al. (2005). The As(V) sorbed to ferrihydrite spectrum was obtained from Root et al. (2009). The nontronite (NAu-1) spectrum was obtained from Gorski et al. (2013). The hematite and smectite spectra were obtained from O'Day et al. (2004). The schwertmannite spectrum was measured by S. Hayes in the BM 4-1 (SSRL, Stanford, USA, unpublished) (Table S4, Supplementary Material).

^c Fittings were not constrained to sum 100%.

^d Fitting variations of XANES LCF given by the software Athena (Ravel and Newville 2005).

^e Normalized sum of the squared residuals of the fit [$R = \sum(\text{data-fit})^2 / \sum \text{data}^2$].

^f Goodness-of-fit was assessed by the χ^2 statistic [$= (R \text{ factor}) / (\text{no. of points} - \text{no. of variables})$].

^g LCF EXAFS range: 2–11 Å, spectra measured at ESRF (Grenoble, France).

^h LCF XANES range: 11 855–11 935 eV, spectra measured at ALBA (Barcelona, Spain).

ⁱ LCF EXAFS range: 2–9 Å, spectra measured at ESRF (Grenoble, France).

^j LCF XANES range: 7105–7185 eV, spectra measured at ESRF (Grenoble, France).

Acknowledgments

The Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (research project CGL 2010-17434) supported this study. M.A. Gomez-Gonzalez was supported by the Ph.D. Spanish FPI fellowship (BES-2011-046461) and by graduate students (EEBB-I-14-08063) programs. XAS measurements on BM25A beamline (ESRF) were supported by the project EV-41; XAS measurements on BL22–CLAESS beamline (ALBA–CELLS) were supported by the project 2012100332. ICP–OES and ICP–MS analyses were performed at Servicio de análisis químico (Servicio General de Apoyo a la Investigación–SAI), Universidad de Zaragoza.

Appendix. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.090>.

Uncited references

Cornell and Schwertmann, 2004.

References

- Bian, B., Cheng, X.-J., Li, L., 2011. Investigation of urban water quality using simulated rainfall in a medium size city of China. *Environ. Monit. Assess.* 183, 217–229.
- Bluteau, M.C., Demopoulos, G.P., 2007. The incongruent dissolution of scorodite – solubility, kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy* 87, 163–177.

- Calvo, A., Gisbert, J., Palau, E., Romero, M., 1988. Un simulador de lluvia portatil de facil construction. In: Sala, M., Gallart, F. (Eds.), *Metodos y Tecnicas para la medicion de procesos geomorfologicos*. SEG Monogr, Spain, pp. 6–15.
- Cerda, A., Ibanez, S., Calvo, A., 1997. Design and operation of a small and portable rainfall simulator for rugged terrain. *Soil Technol.* 11, 163–170.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2004. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., Zhao, J., 2009. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J. Hazard. Mater.* 165, 13–26.
- Fernandez-Galvez, J., Barahona, E., Mingorance, M.D., 2008. Measurement of infiltration in small field plots by a portable rainfall simulator: application to trace-element mobility. *Water Air Soil Pollut.* 191, 257–264.
- Fritzsche, A., Rennert, T., Totsche, K.U., 2011. Arsenic strongly associates with ferrihydrite colloids formed in a soil effluent. *Environ. Pollut.* 159, 1398–1405.
- Garcia-Sanchez, A., Alvarez-Ayuso, E., 2003. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *J. Geochem. Explor.* 80, 69–79.
- Gomez-Gonzalez, M.A., Serrano, S., Laborda, F., Garrido, F., 2014. Spread and partitioning of arsenic in soils from a mine waste site in Madrid province (Spain). *Sci. Total Environ.* 500–501, 23–33.
- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Robin, E., Bril, H., Tamura, N., Schäfer, J., et al., 2011. Fate of arsenic-bearing phases during the suspended transport in a gold mining district (Isle river Basin, France). *Sci. Total Environ.* 409, 4986–4999.
- Helmhart, M., O'Day, P.A., Garcia-Guinea, J., Serrano, S., Garrido, F., 2012. Arsenic, copper, and zinc leaching through preferential flow in mining-impacted soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76, 449–462.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci. Total Environ.* 338, 3–14.
- Kretzschmar, R., Sticher, H., 1997. Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: influence of Ca²⁺ and trace metals. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3497–3504.
- Laborda, F., Ruiz-Begueria, S., Bolea, E., Castillo, J.R., 2011. Study of the size-based environmental availability of metals associated to natural organic matter by stable isotope exchange and quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry coupled to asymmetrical flow field flow fractionation.

- J. Chromatogr. A 1218, 4199–4205.
- Morin, G., Calas, G., 2006. Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* 2, 97–101.
- Neubauer, E., von der Kammer, F., Knorr, K.H., Peiffer, S., Reichert, M., Hofmann, T., 2013. Colloid-associated export of arsenic in stream water during stormflow events. *Chem. Geol.* 352, 81–91.
- O'Day, P.A., Rivera, N., Root, R., Carroll, S.A., 2004. X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments. *Am. Mineralogist* 89, 572–585.
- Paktunc, D., Bruggeman, K., 2010. Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: Implications for stabilization of arsenic in mine wastes. *Appl. Geochem.* 25, 674–683.
- Ranville, J.F., Chittleborough, D.J., Beckett, R., 2005. Particle-size and element distributions of soil colloids: implications for colloid transport. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 1173–1184.
- Rauch, J.N., 2012. The present understanding of earth's global anthropogenic biogeochemical metal cycles. *Mineral. Econ.* 25, 7–15.
- Regelink, I.C., Voegelin, A., Weng, L., Koopmans, G.F., Comans, R.N.J., 2014. Characterization of colloidal Fe from soils using field-flow fractionation and Fe K-edge x-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4307–4316.
- Robins, R.G., 1987. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – discussion. *Am. Mineralogist* 72, 842–844.
- Serrano, S., Gomez-Gonzalez, M.A., O'Day, P.A., Laborda, F., Bolea, E., Garrido, F., 2015. Arsenic speciation in the dispersible colloidal fraction of soils from a mine-impacted creek. *J. Hazard. Mater.* 286, 30–40.
- Vaughan, D.J., 2006. Arsenic. *Elements* 2, 71–75.
- Vazquez, A., Costoya, M., Pena, R.M., Garcia, S., Herrero, C., 2003. A rainwater quality monitoring network: a preliminary study of the composition of rainwater in Galicia (NW Spain). *Chemosphere* 51, 375–386.
- Voegelin, A., Weber, F.A., Kretzschmar, R., 2007. Distribution and speciation of arsenic around roots in a contaminated riparian floodplain soil: micro-XRF element mapping and EXAFS spectroscopy. *Geochimica Cosmochimica Acta* 71, 5804–5820.
- Wicke, D., Cochrane, T.A., O'Sullivan, A.D., 2012. Atmospheric deposition and storm induced runoff of heavy metals from different impermeable urban surfaces. *J. Environ. Monit.* 14, 209–216.

Supplementary Material

Colloidal mobilization of arsenic from mining-affected soils by surface runoff

Miguel Angel Gomez-Gonzalez ^a, Andreas Voegelin ^b, Javier Garcia-Guinea ^a, Eduardo Bolea ^c, Francisco Laborda ^c, Fernando Garrido ^a

^a *Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN, CSIC). C/ Jose Gutierrez Abascal 2, 28006, Madrid, Spain*

^b *EAWAG, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology. Ueberlandstrasse 133, 8600 Duebendorf, Switzerland*

^c *Instituto Universitario de Ciencias Ambientales (IUCA), Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza, Spain*

(5 Tables, 8 Figures)

Table of Contents

S1. Experimental locations and characterization procedures.....	333
S2. Rainfall simulation.....	334
S3. Isolation of colloid-suspensions from runoff.....	337
S4. ICP-OES and ICP-MS analyses.....	341
S5. Asymmetric flow field-flow fractionation.....	343
S6. X-ray absorption spectroscopy.....	348
S7. References.....	354
	332

S1. Experimental locations and characterization procedures

Rainfall simulations tests were performed at the following locations: A) the arsenic-bearing waste pile (WP); B) the river bed (RB) of a small stream (~ 1 m wide) that seasonally collects surface runoff from WP; and C) the sediment that accumulates downstream in an artificial sedimentation pond (SP) (Figure S1) (Recio-Vazquez et al., 2011).

Bulk soils from WP, RB and SP were characterized as follows: Texture was determined by the pipette method after removing soil organic matter (Gee and Bauder, 1986). Soil pH and electrical conductivity (EC) were measured in deionized water (1:5 m/m suspensions), using a Thermo Orion model 920 A⁺ pH meter and a Thermo Orion model 125 A conductivity meter, respectively. Total organic carbon (TOC) was determined by wet digestion (Walkley and Black, 1934). Exchangeable bases (Ca, Mg, Na, and K) (Shuman, 1985) were extracted with 1 M NH₄OAc at pH 7 (Thomas, 1982), and exchangeable Al was extracted with 1 M KCl (Barnishel and Bertsch, 1982). Semi-quantitative mineralogical composition of the total (≤ 2 mm) fraction of the WP bulk sample was previously identified by powder X-ray diffraction (XRD) with a Philips PW-1710/00 diffractometer using the CuK α radiation with a Ni filter and a setting of 40 kV and 40 mA. Samples were carefully milled over a period of 15 min and pressed to produce pellets of powdered aliquots. XRD analyses were performed using XPOWDER software. Patterns were obtained by step scanning, from 3° to 65° 2 θ , with a count for 0.5 s/step exploration speed of 7°/min and 40 kV and 40 mA in the X-ray tube. The qualitative search-matching procedure was based on the ICDDPDF2 and the DIFDATA databases. Those results are presented in Table 1.

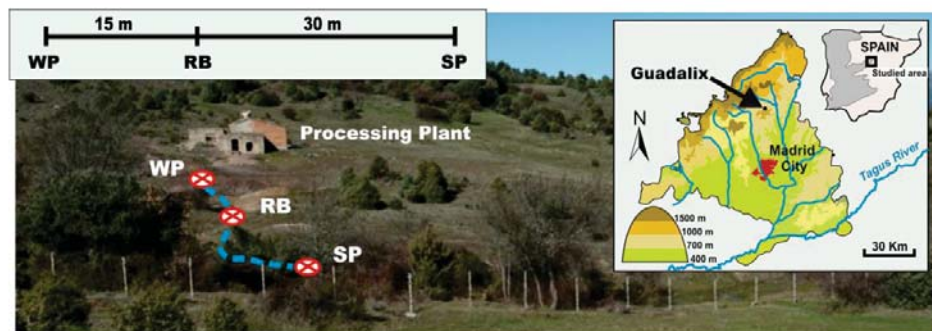


Figure S1 – Location of the studied area and relative positions of the experimental zones: Waste-pile (WP), river-bed (RB) and sedimentation-pond (SP)

S2. Rainfall simulation

S2.1. Rainfall simulator design

The sprinkling-type portable rainfall simulator to use in rugged terrain conditions and has been used for decades in a semi-arid environments with good results. The rainfall simulator is an improvement of the design of Calvo et al. (1988), modified and optimized by Cerda et al. (1997). The drop distribution generated by this rainfall simulation presents a drop-size between 2.49-2.53 mm of diameter. In all cases, the height of the outlet nozzle was set at 175 cm from the soil surface generating a drop velocity of $3.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and a mean drop-size equal to 2.5 mm in diameter as tabulated by Cerda et al. (1997). The basic components of the rainfall simulator are shown in Figure S2 and described as follows:

- Upper structure and nozzle: The structure consists of a square platform of 40x40 cm. A cylindrical pipe which crossed the square structure presents a nozzle in the middle. The nozzle is a HARDI-1553-10, and has installed a filter with a mesh of 0.3 mm, a piece to increase the size of the drops and a diffuser. Four telescopic connections of 3.45 m long are connected with the square structure.

- Pumping system: The water was supplied manually for giving a better stability to the water pressure. The low water flow required (28 mm h^{-1}) allow to use hand air-compressed pumps (Matabi, Kima 12). Distilled water was used to perform the rainfall simulation processes.
- Wind protector: An important part of the rainfall simulator is the wind protector, which is fitted to the upper square structure. This protection prevents possible evaporation of the smaller drops and the disturbances caused by the wind.
- Sampling plot: The rainfall area generated by the nozzle is slightly larger than 1 m^2 . In order to avoid border interference, a 0.24 m^2 experimental plot made of galvanized iron (0.55 m of diameter) was used for the measurements.



Figure S2 – Rainfall simulator description: View of the rainfall simulation with the pumping system and the wind protector (a), upper structure and nozzle (b), and experimental plot (c).

S2.2. Rainfall conditions

Distilled water was used for the rainfall simulation experiments. Homogeneous rainfall distribution was achieved at a water pressure of 1.5 kg cm^{-2} (Cerdeira et al., 1997) and a rain intensity of 28 mm h^{-1} . The telescopic legs were height adjusted to overcome slopes of 7%, 5% and 2% at the waste-pile, river-bed and sediment-pond sampling locations, respectively. In all cases, the height of the outlet nozzle was set at 175 cm from the soil surface (Figure S3).

Rainfall simulation experiments were carried out during 60 minutes to assure a well representative storm event in agreement with the typical rainfall in the area (according to AEMET data). Runoff suspensions were continuously collected in 5-min integration intervals in the river-bed and sedimentation pond, and in 10-min integration intervals on the waste pile using acid-cleaned polypropylene bottles of 0.5 L of volume. The samples were stored at 4°C until further analyses. The rainfall simulation experiments were performed in October 2011, after at least 15 dry days.

S2.3. Experimental locations

The rainfall simulations were performed over the three different experimental zones described previously. A real view of each experiment is presented in Figure S3.



Figure S3 – Rainfall simulation locations:(a) waste-pile, (b) river-bed and (c) the sedimentation pond.

S3. Isolation of colloid-suspensions from runoff

S3.1. Experimental procedure

In order to separate the colloid-suspensión (CS, ≤ 1000 nm), soild colloids (1000-10 nm) and the dissolved fraction (DF, < 10 nm), runoff samples were subjected to the protocol described in the Figure S4. These samples were gently shaken and homogenized before four 40 mL aliquots were transferred into four acid-cleaned polypropylene vessels and

subsequently centrifuged at 800 rpm during 10 minutes. According to the equations for size-based separation (Bolea et al., 2010), the resulting supernatants (~20 mL) corresponded to their CS. These CS were pipetted to the polypropylene vessels and stored at 4°C. One CS aliquot was used for AF4-ICP-MS analyses within the following 48 hours. The second CS aliquot was ultrafiltered through ultrafiltration membranes (*Pall Filtron, Microsep Omega, 10-nm pore size*) to determine the As, Fe, Al, Cu, Zn and Pb concentrations in the dissolved fraction (DF) by ICP-MS or ICP-OES. Colloids with a size range of 1000-10 nm, deposited on the ultrafiltration membranes were stored at 4°C. The colloids from the waste-pile zone (WP) were analyzed by As and Fe K-edge EXAFS and the colloids from sedimentation-pond zone (SP) by XANES spectroscopy. The third CS aliquot was used to quantify the mass of colloids contained, as described by Plathe et al. (2010) but modified as follows: 10 mL of the CS were placed onto pre-weighted glass vessels along with 6 mg of NaCl (*'suprapure', Merck*). The mixtures were shaken for 30 minutes and centrifuged at 4000 rpm for 15 min. The resulting supernatant was discarded and the colloidal mass, coagulated by the effect of the NaCl, were dried at 60°C during 24 hours, and finally weighted.

Lastly, ten milliliters of the four CS aliquot were dissolved in two digestion microwave-assisted steps by a microwave program at 200°C during 15 min (Ethos Series 1, *Milestone*): Step I – 11.5 mL of HF/HNO₃/HCl (volume ratio 1.5:0.75:3.5) and Step II – 9 mL of H₃BO₃ (5 %). Solutions from the digestion process were filtered and measured by ICP-OES (Iris & Intrepid Radial, *Thermo Fisher Scientific*) for Fe, Al, Cu, Zn and Pb; and by ICP-MS (ELAN DRC-e, *Perkin Elmer*) for As quantification.

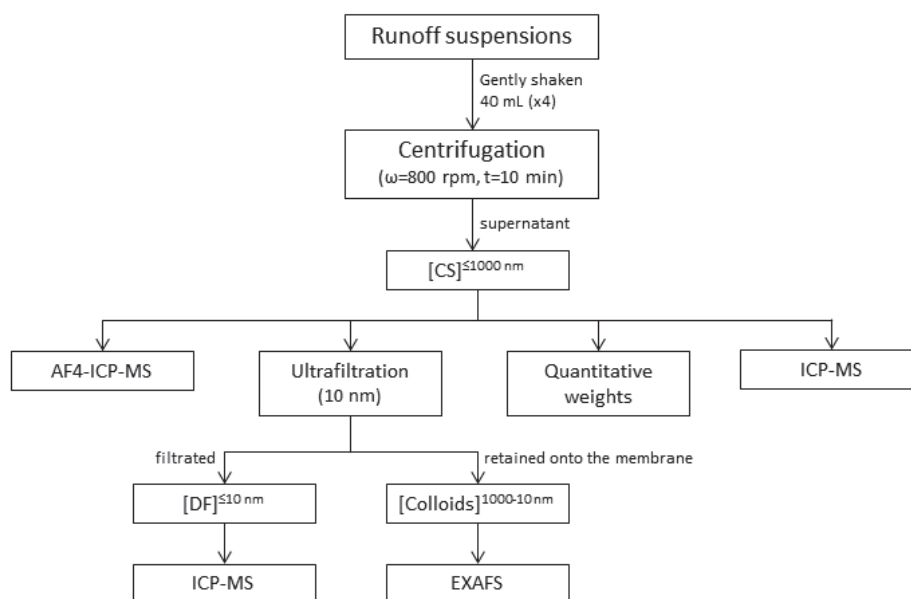


Figure S4 – Procedure for isolation and characterization of colloid-suspensions (CS, ≤ 1000 nm) from original runoff suspensions. Colloids (1000-10 nm) were isolated using ultrafiltration membranes (10 nm) and the dissolved fraction (DF < 10 nm) was subsequently measured by ICP-MS

S3.2. Runoff volumes and colloid concentration

All runoff suspensions were collected and weighted. The volumes of runoff suspensions collected during the rainfall simulations (Table 1) and the colloid concentration of the corresponding colloid suspensions (Table 2) are shown in Figure S5.

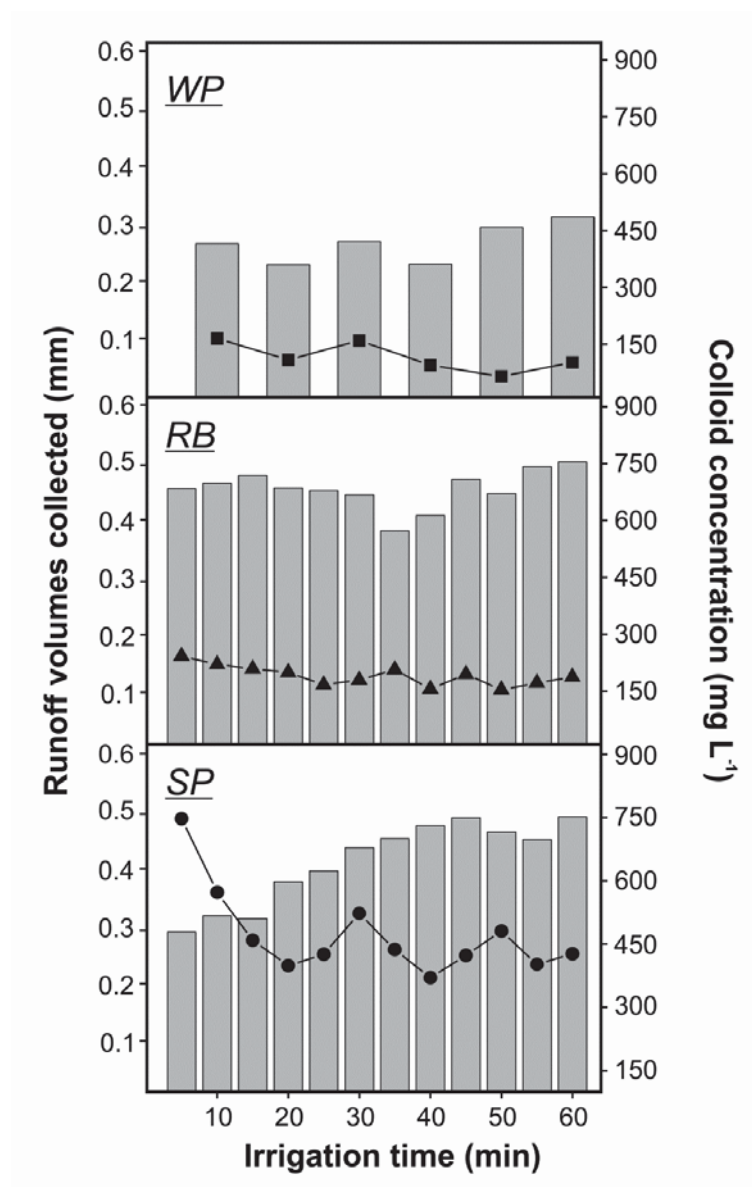


Figure S5 – Runoff volumes collected (bars, left axis) and colloidal concentration of colloid suspensions (lines and markers, right axis) at waste-pile (WP), river-bed (RB) and sedimentation-pond (SP).

S4. ICP-OES and ICP-MS analyses

The pseudo-total concentration of the samples was measured by ICP-OES after aqua regia + microwave digestion (Chen and Ma, 2001). All the chemicals used for sample preservation, analysis and reagent preparation were of analytical quality or higher. Deionized water ($18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$, MilliQ +, *Millipore Corp.*) was used for all solutions and dilutions. Arsenic determinations were performed by ICP-MS (ELAN DRC-e, *Perkin Elmer*) while Fe, Al, Cu, Zn and Pb quantification were done by ICP-OES (Iris & Intrepid Radial, *Thermo Fisher Scientific*). For ICP analyses, calibration curves were run before and after each sample series (20 samples including matrix-matched blanks and in-between calibration checks). The calibration solutions covered the range of concentration in the samples and were prepared in the same matrix as the extracting reagents from certified stock solutions. Sample blanks were analyzed for correction of background effect on instrument response. Trace metal standards were used to assess instrument precision. We calculated metal concentrations in unknown solutions on the basis of the external calibration averaging the concentrations from two repetitions for each experimental replication. Limits of detection were calculated at three standard deviation of the instrument response from 10 repeated analyses of sample matrix-matched blank solutions. Results from ICP-OES and ICP-MS analyses are presented in Tables 3 and S1.

The companion metal concentrations to As and Fe are listed in Table S2. The aluminium concentrations in the colloid suspension and in the dissolved fraction followed a different trend than Fe. At the waste-pile zone, Al concentration was low, averaging $225\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ in the colloid suspension and below the quantification limit (QL) in the dissolved fraction at all sampling times. Instead, at the river-bed zone, Al concentrations were higher than those of Fe and decreased with irrigation time from

1900 $\mu\text{g L}^{-1}$ to 624 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 1320 $\mu\text{g L}^{-1}$ to 456 $\mu\text{g L}^{-1}$ in the colloid suspension and in the dissolved fraction, respectively. In the sedimentation-pond zone, Al content in the dissolved fraction was below the QL and that in the colloid suspension increased with irrigation time from 1030 to 1700 $\mu\text{g L}^{-1}$ unlike the Fe one. Copper, Zn and Pb concentrations showed different distribution patterns with the irrigation time at each sampling zone. Essentially, the importance of colloidal versus dissolved mobilization decreases in the order Pb (~100%) > Cu (~60%) > Zn (~0%) at the waste-pile zone.

Table S1 – Companion metal concentrations of selected colloid (≤ 1000 nm) suspensions (CS) and dissolved fractions (DF) ≤ 10 nm (\pm standard deviation, $n=3$ ^a)

Sample	Time	Fraction	Al	Cu	Zn	Pb
			$\mu\text{g L}^{-1\text{b,c}}$			
WP	20 min	CS	223 \pm 92	116 \pm 31	854 \pm 50	68 \pm 41
		DF	< QL	74 \pm 47	922 \pm 64	< QL
		Colloids	223 ^d	42	-	68
WP	40 min	CS	255 \pm 90	115 \pm 48	523 \pm 48	75 \pm 38
		DF	< QL	70 \pm 39	555 \pm 59	< QL
		Colloids	255	45	-	75
WP	50 min	CS	198 \pm 114	107 \pm 51	362 \pm 55	63 \pm 33
		DF	< QL	70 \pm 42	372 \pm 69	< QL
		Colloids	198	37	-	63
RB	20 min	CS	1900 \pm 105	1760 \pm 34	1340 \pm 57	< Q
		DF	1320 \pm 97	2040 \pm 46	1460 \pm 67	< QL
		Colloids	580	-	-	< QL
RB	35 min	CS	1470 \pm 97	996 \pm 46	745 \pm 50	< QL
		DF	567 \pm 83	1040 \pm 38	766 \pm 63	< QL
		Colloids	903	-	-	< QL
RB	50 min	CS	624 \pm 108	817 \pm 40	840 \pm 46	< QL
		DF	456 \pm 102	858 \pm 55	757 \pm 60	< QL
		Colloids	168	-	-	< QL
SP	20 min	CS	1030 \pm 103	63 \pm 52	317 \pm 61	< QL
		DF	< QL	< QL	65 \pm 62	< QL
		Colloids	1030	63	252	< QL
SP	35 min	CS	1260 \pm 86	44 \pm 39	155 \pm 54	< QL
		DF	< QL	< QL	102 \pm 66	< QL
		Colloids	1260	44	53	< QL
SP	50 min	CS	1700 \pm 124	20 \pm 46	114 \pm 58	< QL
		DF	< QL	< QL	63 \pm 61	< QL
		Colloids	1700	20	51	< QL

^a Standard deviation was calculated by triplicate determination of the same aliquot

^b Elemental concentration was expressed on ng of metal per liter of colloid suspension (CS)

^c Quantification limits (QL) for ICP-OES measurements were: Al = 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cu = 12 $\mu\text{g L}^{-1}$, Zn = 23 $\mu\text{g L}^{-1}$, Pb = 31 $\mu\text{g L}^{-1}$

^d Metal concentrations of colloids (1000-10 nm) were defined as the difference between the concentration of the CS and the DF

S5. Asymmetric flow field-flow fractionation

S5.1. AF4 characteristics

The channel dimensions were 27.5 cm in length and from 2 to 0.5 cm in width. The spacer used for all the measurements had 350 μm thickness. The accumulation wall consisted of a 1 kDa polyethersulfone (PES) (*Postnova Analytics*). Novachem surfactant (0.01 %, w/v, *Postnova Analytics*) adjusted to pH = 4.5 was used as carrier solution. Carrier was degassed prior to use by an on-line vacuum degasser. The out flow was 0.8 mL min^{-1} and a sample loop of 100 μL was used throughout. Colloid-suspensions and calibration standards were detected using a UV-vis diode array detector (*Shimadzu*, wavelength range: 200 to 650 nm). The AF4-UV-vis system was coupled to an ICP-MS in order to perform an on-line multi-element quantification. Samples were introduced into the ICP-MS using a glass concentric slurry nebulizer and a cyclonic spray chamber (*Glass Expansion*). An internal standard solution of 50 ng mL^{-1} Rhodium (*Merck*) was merged with the carrier at 0.3 mL min^{-1} for correction of instrumental drift. The instrumental conditions of the AF4-ICP-MS system are presented in Table S2.

Table S2 – AF4 operating conditions and ICP-MS instrumental and data acquisition parameters

Crossflow program of AF4			
<u>Carrier</u>	<u>Time (min)</u>	<u>Crossflow type</u>	<u>Crossflow (mL min⁻¹)</u>
Novachem 0.01%, pH = 4.5 ^a	35	Constant	0.1
	3	Linear Decay	0
	2	Constant	0
Instrumental parameters of ICP-MS			
RF power	1200 W		
<u>Argon gas flow rate</u>			
Plasma	15 L min ⁻¹		
Auxiliary	1.2 L min ⁻¹		
Nebulizer	0.9 L min ⁻¹		
Data acquisition parameters of ICP-MS			
Measuring mode	Peak hopping		
Points per spectral peak	1		
Dead time	60 ns		
Sweeps	10		
Dwell time	5 ms		
Integration time per point	50 ms		
Settle time	3 ms		

^a Outflow = 0.8 mL min⁻¹

S5.2. AF4 principles and channel calibration

According to the AF4 theory, in normal mode it is possible to establish a relationship between a retention parameter (λ) and the diffusion coefficient (D) of the eluted specie, which can be related to their hydrodynamic diameter (d) using the Stokes-Einstein equation (Assemi et al., 2004).

Since the colloid-suspension (CS) have a size lower than 1000 nm, the AF4 will be operated only in normal mode, and the relationship between the retention ratio and size could be obtained using a set of size standards (Schimpf et al., 2000), assuming a similar behavior between the size standards and the particles to be characterized.

Monodispersed size standards of silicon dioxide [SiO₂] of 0.020 ± 0.004 , 0.15 ± 0.03 and 0.50 ± 0.05 μm were used for AF4 calibration. These standards were used because of its similar nature to the colloid samples. The calibration curve obtained for normal mode was: $\log R = -2.066 - 0.934 \log d$ ($r = 0.991$), where d is the particle diameter in μm , and $R = t_0/t_r$, where t_0 is the elution time corresponding to the void peak and t_r is the

retention time for a given particle. Diluted solutions (20 mg L^{-1}) of these standards (*Sigma-Aldrich*) were prepared by further dilution with the corresponding carrier.

S5.3. AF4-ICP-MS measurements

Within the following 48 hours after performing the rainfall simulation tests, all the colloid ($\leq 1000 \text{ nm}$) suspensions were isolated and measured by AF4-ICP-MS. The colloid suspensions from the waste-pile and the river-bed could not be measured by AF4, as presented in the Figure S6.

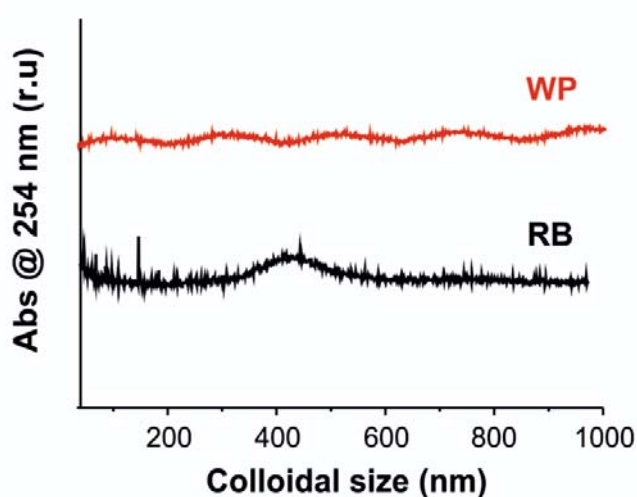


Figure S6 – AF4 fractograms of colloid suspensions from waste-pile (WP) and river-bed (RB) at 20 minutes

The particle size distribution and associated As, Fe and Al concentrations of colloid suspensions at 20, 35 and 50 minutes in sedimentation-pond zone were calculated by AF4-ICP-MS (Figure S7). The maxima concentration peaks were identified by fitting a lognormal function and calculating the maximum and confidence interval at 95 % probability (Figure 1b).

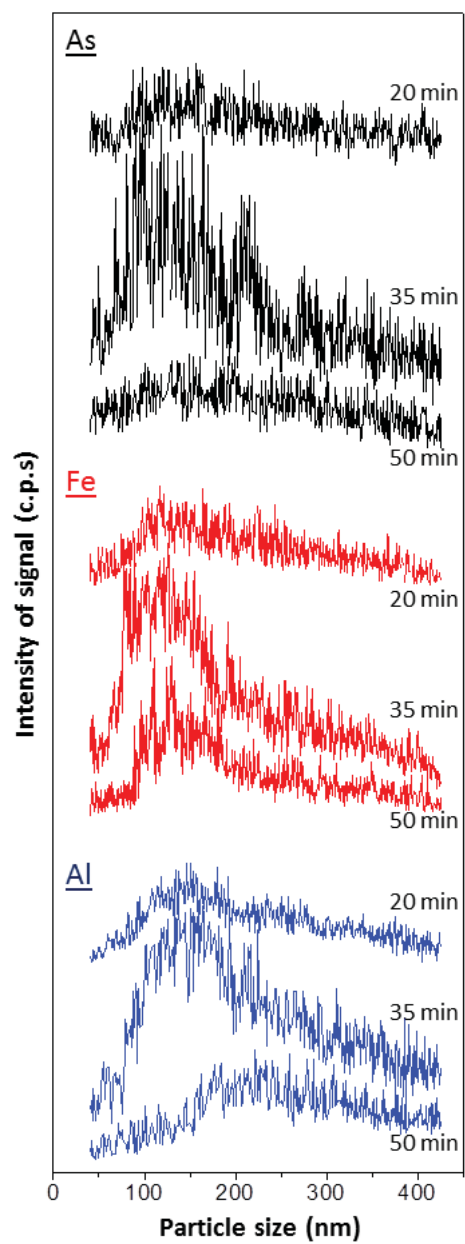


Figure S7 – Arsenic, iron and aluminum AF4-ICP-MS bulk fractograms of the colloid suspensions from sedimentation-pond collected at 20 minutes, 35 minutes and 50 minutes.

S5.4. Recovery calculations

The recovery of the AF4 determination is a parameter which provides additional information. Reference calculations were made using three injections of sample without applying any crossflow in the AF4 channel (no injection step was applied either). Then, three injections were performed applying the crossflow program described in Table S3. Afterwards, peaks areas were calculated from signal and the recoveries expressed as: $R (\%) = S/S_0 \cdot 100$, where S is the signal area obtained when a crossflow is applied, and S_0 is the signal area obtained with no crossflow. The AF4-ICP-MS recoveries of the colloid suspensions from sedimentation-pond are presented in Table S3.

Table S3 – Recoveries of colloid suspensions from sedimentation-pond (SP) and target metals obtained by AF4-ICP-MS measurements ^a

DCF	Irrigation time	AF4-ICP-MS recovery (%)		
		<i>As</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>
<i>SP</i>	<i>20 min</i>	23	48	58
	<i>35 min</i>	25	65	51
	<i>50 min</i>	17	48	39

^a Three AF4 injections were averaged to calculate the recoveries shown

Taking into account that approximately three quarters of total *As* found in the sedimentation-pond are presented in the dissolved fraction ($DF \leq 10$ nm), arsenic recoveries ranging 17-25 % are in agreement with the *As* presented in the colloid-suspension (Table 3). Iron and *Al* recoveries are comparable to those found in similar studies by AF4-ICP-MS (Serrano et al., 2015), as reported by Neubauer et al. (2013) who explained that lower recoveries than expected are generally associated with adsorption processes of the species injected onto the permeation membrane of the channel, or with losses by filtration through the membrane of those species with molecular weight lower than its pore size (< 1 kDa).

S6. X-ray absorption spectroscopy

S6.1. Data analysis

The colloid-bearing ultrafiltration membranes were placed on holders made of polyether ether ketone (PEEK) material and sealed with Kapton® tape. Arsenic and Fe K-edge EXAFS spectra were recorded at the bending magnet BM25A beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) (6 GeV, 100 mA, Si(111) monochromator crystals) at room temperature (RT) using a 13-element Ge(Li) solid state detector. Additional As EXAFS spectra from the SP colloids were recorded at beamline 22 of the ALBA Synchrotron Facility (Barcelona, Spain) (3 GeV, 400 mA, Si(311) monochromator) at 80°K using a CdTe solid state detector. The beam energy was calibrated by setting the first inflection point in the K absorption edge of a metallic Fe foil to 7112 eV (Fe measurements) or the first maximum in the K absorption edge of KH_2AsO_4 (*Sigma-Aldrich*) to 11875 eV (As measurements). The sample spectra were acquired in fluorescence mode, starting at 6950 eV (Fe) or 11650 eV (As). The pre-edge step size was set to 5 eV, and the edge step size along the edge was set to 0.5 eV. The EXAFS spectra were collected up to 9 \AA^{-1} for Fe and 10.5 \AA^{-1} for As respectively, using a step size of 0.05 \AA^{-1} in k-space with constant measurement times over the entire EXAFS range. The sample spectra were obtained by averaging several replicate scans (10-12 scans at ESRF; 3-4 at ALBA).

Arsenic and iron normalized K-edge XANES spectra were initially compared with the reference compounds and presented in Figure S8 together with their first derivatives.

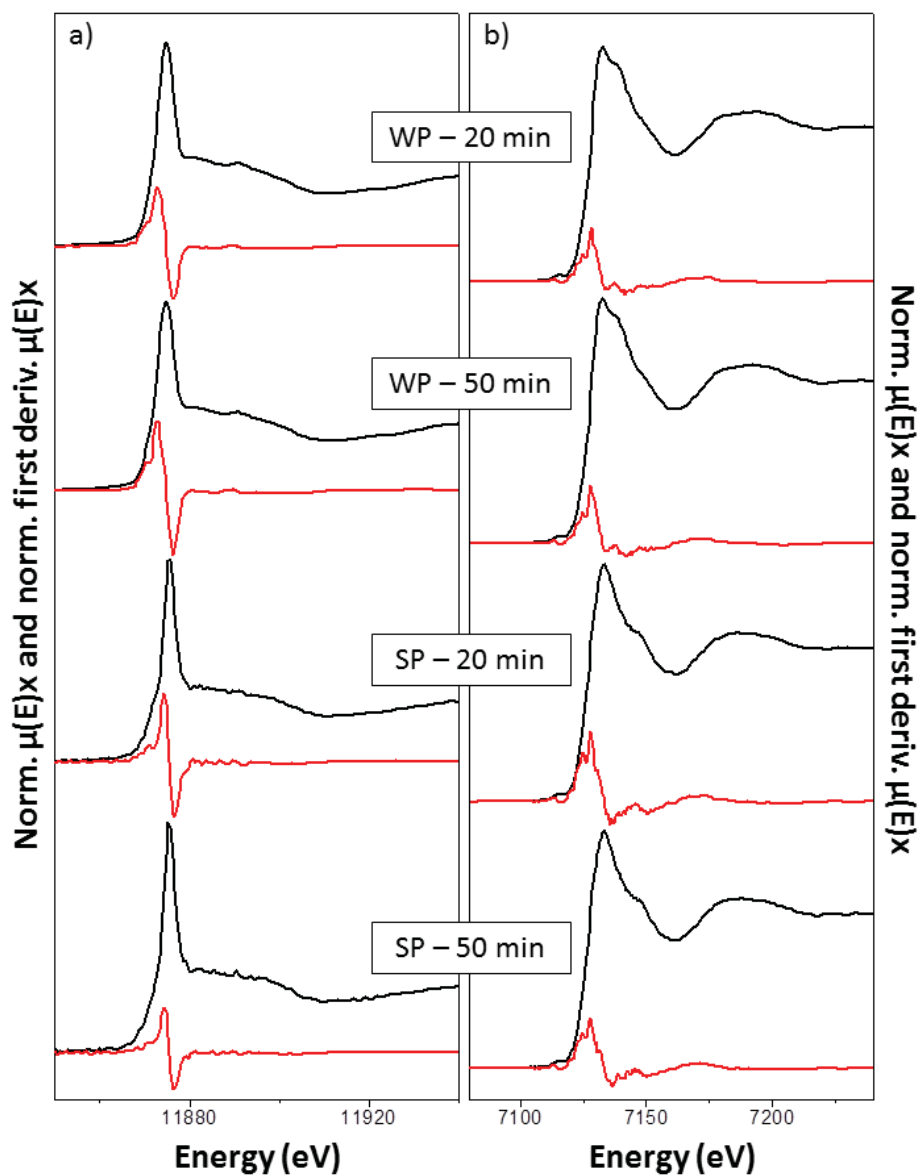


Figure S8 – Normalized As (a) and Fe (b) K-edge XANES spectra (black line) and their first derivatives (red line) of colloids (1000-10 nm) from waste-pile (WP) and sedimentation-pond (SP) at 20 minutes and 50 minutes of runoff.

Firstly, the entire library (sixteen spectra for Fe, twelve spectra for As) was screened to determine combinations of reference spectra that best matched the data. Subsequently, the k^3 -weighted EXAFS spectra of waste-pile (WP) colloids were analyzed by linear least-squares combination fittings (LCF) over the k -range 2-8 Å⁻¹ for Fe and 2-11 Å⁻¹ for As, while the XANES spectra of sedimentation-pond (SP) colloids were also analyzed by LCF over the range - 30 eV and + 60 eV for both As and Fe (Table 4). On the basis of their occurrence and relevance in those preliminary fits, the following reference spectra were included in the final fits which allowed to reproduce all sample EXAFS spectra: An arsenate (scorodite) and As(V) sorbed onto Fe(III)-(hydr)oxides (ferrihydrite) were selected for As LCF analyses; while we used different Fe(III)-(hydr)oxides (e.g., scorodite, ferrihydrite, hematite), different Fe-bearing phyllosilicates (e.g., smectite, nontronite) and a Fe(III)-(oxy)sulfides (schwertmannite) in the Fe fittings.

Reference and sample spectra were processed and analyzed by linear combination fitting (LCF) using the software code Athena (Ravel and Newville, 2005). The E_0 was fixed at 7128.5 eV for Fe and 11875 eV for As. The background was subtracted using a linear fit through the pre-edge region and the Autobk routine in Athena for the spline fit through the EXAFS region ($R_{\text{bkg}} = 0.8$ for As and 0.9 for Fe, k -weight = 3, spline k -range = 0.5 – 10.5 Å⁻¹ for As and 0.5 – 8.5 Å⁻¹ for Fe).

In the case of As, starting from the best fit with one component, the number of components n was increased as long as the normalized sum of the squared residuals ($\text{NSSR} = \sum(\text{data}_i - \text{fit}_i)^2 / \sum(\text{data}_i)^2$) of best $n + 1$ -component fit was at least 10% lower than the NSSR of the best n -component fit. Otherwise, in the Fe LCF, the best $n + 1$ -component fit was considered to be significantly better than the best n -component fit, if its NSSR was at least 20% lower and if no component account for less than 5% of total

Fe. Linear combination fittings were not constrained to sum 100% (Table 3). More details of reference compound spectra, including their synthesis as well as the reference publications, are shown in Table S4.

Table S4 – As and Fe reference compounds used for linear combination fitting

As standards				
Name	Group	Type	Beamline	Source
Scorodite	Arsenate	Natural	BM 4-3, SSRL	Savage et al. (2005)
As(V) sorbed to ferrihydrite	Fe(III) oxide	Synthetic	BM 4-3, SSRL	Root et al. (2009)
Fe standards				
Name	Group	Type	Beamline	Source
Scorodite	Oxide	Natural	BM 4-3, SSRL	Savage et al. (2005)
Ferrihydrite	Oxide	Synthetic	XAS BM, ANKA	Voegelin et al. (2010)
Hematite	Oxide	Natural	BM 7-3, SSRL	O'Day et al. (2004)
Schwertmannite	Oxy-sulfate	Synthetic	BM 4-1, SSRL	measured by S. Hayes ^a
Smectite	Phyllosilicate	Natural	BM 2-3, SSRL	O'Day et al. (2004)
Nontronite	Phyllosilicate	Natural	XAS BM, ANKA	Gorski et al. (2013)

^a Unpublished reference EXAFS spectrum

S6.2 Shell-fittings

Least-squares fitting of k^3 -weighted Fe and As K-edge spectra were then performed in Artemis (Ravel and Newville, 2005), only for the waste-pile colloids collected at 20 and 50 minutes (Table S5). Theoretical single and multiple scattering paths used to model both the Fe and the As K-edge EXAFS spectra were calculated from the structure of scorodite (Kitahama et al., 1975), using FEFF 8.2 (Ankudinov and Rehr, 2000).

The As K-edge EXAFS spectra were fitted in R -space over a distance $R + \Delta R$ of 0.8 – 3.6 Å (k -weigh = 3, Kaiser-Bessel window sill = 2 Å⁻¹). Two single scattering (SS) paths were used to model the spectra: As-O and As-Fe. Multiple scattering (MS) within AsO₄ tetrahedra was accounted for by a three-legged triangular As–O–O MS path (degeneracy = 12). According to Mikutta et al. (2013), the addition of four-legged MS paths involving As and O atoms were of minor importance to model the As K-edge EXAFS of scorodite. In addition, the low data quality of collected EXAFS spectra

supported the use of only the triangular As–O–O MS path. While the degeneracies of the MS path were fixed to their theoretical value, their half path lengths were expressed as a function of the SS As–O half path length assuming an ideal tetrahedron. The half path length of the triangular As–O–O MS path were set to $1.8165 (=1 + \sqrt{(2/3)})$ times the As–O SS half path length. The Debye-Waller parameters for the MS paths were constrained by considering the correlation between the lengths of individual legs (Hudson et al., 1996). Assuming that the lengths of the As–O and the O–As leg of the triangular As–O–O MS path are not correlated, their contribution to the σ^2 of MS half path length equals half the σ^2 of As–O SS path. However, because also the O–O leg contributes to the σ^2 of the MS path, we assumed the σ^2 of the MS path to be equal to the σ^2 of the As–O SS path (Voegelin et al., 2007).

The k^3 -weighted Fe K-edge EXAFS spectra were Fourier-transformed over the k -range $2.5 - 10.5 \text{ \AA}^{-1}$ using a Kaiser-Bessel window (sill width = 2.5 \AA^{-1}). The fits were performed in R -space over a distance $R + \Delta R$ of $0.9 - 3.8 \text{ \AA}$. Shell fits include two SS paths for the first and second coordination shells of Fe (Fe–O, Fe–As). In addition, one MS within FeO_6 octahedra was accounted for: a triangular Fe–O–O MS path (degeneracy = 24, $\sigma^2 = \sigma^2$ (Fe–O SS)). The half path length of the triangular Fe–O–O MS path were set to $1.7071 (=1 + \frac{\sqrt{2}}{2})$ times the Fe–O SS half path length (Voegelin et al., 2010).

Table S5 – Shell-fit results for As and Fe K-edge EXAFS spectra of colloids (1000-10 nm) isolated from colloid suspensions sampled after 20 and 50 minutes of rainfall in waste-pile (WP) zone. Theoretical simple and multiple scattering paths were calculated from the structure of scorodite (Kitahama et al. 1975) using FEFF 8.2 (Ankudinov and Rehr, 2000)

As shell-fit parameters ^a								
Sample	Path	N ^b	σ^2 ^c (Å ²)	R ^d (Å)	S ₀ ^{2e}	ΔE ^f (eV)	R-factor ^g	red γ^2 ^h
WP 20 min	As-O	4	0.0016	1.68	1.06	3.54	0.0405	2.77·10 ⁶
	As-Fe	2	0.0021	3.36				
	MS1 ⁱ	12	0.0064	3.08				
WP 50 min	As-O	4	0.0019	1.69	1.06	3.39	0.0390	3.88·10 ⁶
	As-Fe	2	0.0021	3.36				
	MS1 ⁱ	12	0.0077	3.08				
Fe shell-fit parameters ^a								
Sample	Path	N ^b	σ^2 ^c (Å ²)	R ^d (Å)	S ₀ ^{2e}	ΔE ^f (eV)	R-factor ^g	red γ^2 ^h
WP 20 min	Fe-O	6	0.0074	1.98	1.02	-2.57	0.0545	3.97·10 ⁵
	Fe-As	4	0.0074	3.35				
	MS2 ^j	24	0.0074	3.46				
WP 50 min	Fe-O	6	0.0079	1.98	1.02	-2.84	0.0517	4.24·10 ⁵
	Fe-As	4	0.0068	3.35				
	MS2 ^j	24	0.0079	3.46				

^a The fit range was set to 2.5 - 10.5 Å

^b Degeneracy (coordination number for single scattering paths), values in bold were fixed during shell fitting

^c Debye-Waller parameter, uncertainty for As-O ± 0.0010-0.0016 Å², for As-Fe ± 0.0032-0.0040 Å², for Fe-O ± 0.0017-0.0022 Å²

^d Half path length (inter-atomic distance for single scattering paths), uncertainty for As-O ± 0.013-0.015 Å, for As-Fe ± 0.0033-0.0037 Å, for Fe-O ± 0.013-0.016 Å

^e Amplitude correction factor, constrained to the same value for all paths in a simultaneous fit

^f Energy shift, constrained to the same value for all paths in a simultaneous fit, uncertainty < ± 1.2 eV

^g Normalized sum of the squared residuals of the fit ($R = \sum(\text{data-fit})^2 / \sum \text{data}^2$)

^h Reduced γ^2 (Stern et al. 1995)

ⁱ MS1 = Triangular As-O-O MS path within As(V) tetrahedron, degeneracy = 12

^j MS2 = Triangular Fe-O-O MS path within Fe(III) octahedron, degeneracy = 24

S7. References

- Ankudinov AL, Rehr JJ. Theory of solid-state contributions to the x-ray elastic scattering amplitude. *Physical Review B* 2000; 62: 2437-2445.
- Assemi S, Newcombe G, Hepplewhite C, Beckett R. Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field-flow fractionation. *Water Research* 2004; 38: 1467-1476.
- Barnishel R, Bertsch PM. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical, Microbiological Properties*. Aluminum 1982; American Society of Agronomy: 275-300.
- Bolea E, Laborda F, Castillo JR. Metal associations to microparticles, nanocolloids and macromolecules in compost leachates: Size characterization by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 2010; 661: 206-214.
- Calvo A, Gisbert J, Palau E, Romero M. Eds. M. Sala and F. Gallart 1988; SEG Monogr.: 6-15, Spain.
- Cerda A, Ibanez S, Calvo A. Design and operation of a small and portable rainfall simulator for rugged terrain. *Soil Technology* 1997; 11: 163-170.
- Chen M, Ma LQ. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal* 2001; 65: 491-499.
- Gee GW, Bauder JW. *Methods of Soil Analyses. Part 1. Physical and mineralogical methods* 1986; Particle-size analyses. Madison, WI.: 383-411.
- Gorski CA, Klüpfel LE, Voegelin A, Sander M, Hofstetter TB. Redox Properties of Structural Fe in Clay Minerals: 3. Relationships between Smectite Redox and Structural Properties. *Environmental Science & Technology* 2013; 47: 13477-13485.

- Hudson EA, Allen PG, Terminello LJ, Denecke MA, Reich T. Polarized x-ray-absorption spectroscopy of the uranyl ion: Comparison of experiment and theory. *Physical Review B* 1996; 54: 156-165.
- Kitahama K, Kiriya R, Baba Y. Refinement of crystal-structure of Scorodite. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 1975; 31: 322-324.
- Mikutta C, Mandaliev PN, Kretschmar R. New Clues to the Local Atomic Structure of Short-Range Ordered Ferric Arsenate from Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Environmental Science & Technology* 2013; 47: 3122-31.
- Neubauer E, von der Kammer FD, Hofmann T. Using FLOWFFF and HPSEC to determine trace metal colloid associations in wetland runoff. *Water Research* 2013; 47: 2757-2769.
- O'Day PA, Vlassopoulos D, Root R, Rivera N. The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2004; 101: 13703-13708.
- Plathe KL, von der Kammer F, Hasselov M, Moore J, Murayama M, Hofmann T, et al. Using FIFFF and aTEM to determine trace metal-nanoparticle associations in riverbed sediment. *Environmental Chemistry* 2010; 7: 82-93.
- Ravel B, Newville M. Athena and Artemis: interactive graphical data analysis using IFEFFIT. *Physica Scripta*. 2005; T115: 1007–1010.
- Root RA, Vlassopoulos D, Rivera NA, Rafferty MT, Andrews C, O'Day PA. Speciation and natural attenuation of arsenic and iron in a tidally influenced shallow aquifer. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2009; 73: 5528-5553.

- Savage KS, Bird DK, O'Day PA. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chemical Geology* 2005; 215: 473-498.
- Schimpf ME, Caldwell K, Giddings JC. Field-Flow Fractionation Handbook. In: Wiley & Sons (ed) 2000.
- Serrano S, Gomez-Gonzalez MA, O'Day PA, Laborda F, Bolea E, Garrido F. Arsenic speciation in the dispersible colloidal fraction of soils from a mine-impacted creek. *Journal of Hazardous Materials* 2015; 286: 30-40.
- Shuman LM. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science* 1985; 140: 11-22.
- Thomas GW. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Exchangeable cations 1982; Soil Science Society of America: 159-166.
- Voegelin A, Kaegi R, Frommer J, Vantelon D, Hug SJ. Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe(III)-precipitates formed in aerated Fe(II)- and As(III)-containing water studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2010; 74: 164-186.
- Voegelin A, Weber FA, Kretzschmar R. Distribution and speciation of arsenic around roots in a contaminated riparian floodplain soil: Micro-XRF element mapping and EXAFS spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 2007; 71: 5804-5820.
- Walkley A, Black IA. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* 1934; 37: 29-38.

VI. Bibliografía

REFERENCIAS

- [1] D.C. Adriano, Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals, 2nd/Ed. Springer-Verlag, New York (2001).
- [2] R. Kretzschmar, T. Schafer, Metal retention and transport on colloidal particles in the environment, *Elements*, 1 (2005) 205-210.
- [3] W.P. Miller, M.K. Baharuddin, Relationship of soil dispersibility to infiltration and erosion of southeastern soils, *Soil Science*, 142 (1986) 235-240.
- [4] I. Shainberg, D. Warrington, J.M. Laflen, Soil dispersibility, rain properties and slope interaction in rill formation and erosion, *Soil Science Society of America Journal*, 56 (1992) 278-283.
- [5] S.C. Brubaker, C.S. Holzhey, B.R. Brasher, Estimating the water-dispersible clay content of soils, *Soil Science Society of America Journal*, 56 (1992) 1227-1232.
- [6] T. Pojasok, B.D. Kay, Assessment of a combination of wet sieving and turbidimetry to characterize the structural stability of moist aggregates, *Canadian Journal of Soil Science*, 70 (1990) 33-42.
- [7] V. Rasiah, B.D. Kay, T. Martin, Variation of structural stability with water-content-influence of selected soil properties, *Soil Science Society of America Journal*, 56 (1992) 1604-1609.
- [8] C. Kjaergaard, Colloid mobilization and transport in structured soils., Ph.D. Dissertation. Department of Environmental Engineering. Aalborg University, (2004).
- [9] R. Kretzschmar, M. Borkovec, D. Grolimund, M. Elimelech, Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport, *Advances in Agronomy*, Vol 66, 66 (1999) 121-193.
- [10] L.W. de Jonge, C. Kjaergaard, P. Moldrup, Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: An introduction, *Vadose Zone Journal*, 3 (2004) 321-325.
- [11] D. Grolimund, K. Barmettler, M. Borkovec, Colloid facilitated transport in natural porous media: Fundamental phenomena and modelling, 2007.
- [12] M. Flury, J.B. Mathison, J.B. Harsh, In situ mobilization of colloids and transport of cesium in Hanford sediments, *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 5335-5341.

-
- [13] C. Kjaergaard, P. Moldrup, L.W. de Jonge, O.H. Jacobsen, Colloid mobilization and transport in undisturbed soil columns. II. The role of colloid dispersibility and preferential flow, *Vadose Zone Journal*, 3 (2004) 424-433.
- [14] P. Schjonning, L.J. Munkholm, P. Moldrup, O.H. Jacobsen, Modelling soil pore characteristics from measurements of air exchange: the long-term effects of fertilization and crop rotation, *European Journal of Soil Science*, 53 (2002) 331-339.
- [15] A.K. Seta, A.D. Karathanasis, Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates, *Geoderma*, 74 (1996) 255-266.
- [16] L. Sigg, H.B. Xue, D. Kistler, R. Sshonenberger, Size fractionation (dissolved, colloidal and particulate) of trace metals in the Thur River, Switzerland, *Aquat Geochem*, 6 (2000) 413-434.
- [17] J.N. Ryan, M. Elimelech, Colloid mobilization and transport in groundwater, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 107 (1996) 1-56.
- [18] R. Hamon, G.E. Batley, P. Casey, Environmental nanovectors: an emerging science area, *SETAC Globe*, 6 (2005).
- [19] F. Eyrolle, S. Charmasson, D. Louvat, Plutonium isotopes in the lower reaches of the River Rhone over the period 1945-2000: fluxes towards the Mediterranean Sea and sedimentary inventories, *Journal of Environmental Radioactivity*, 74 (2004) 127-138.
- [20] J. Buffle, K.J. Wilkinson, S. Stoll, M. Filella, J. Zhang, A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-colloidal Component Approach, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 2887-2899.
- [21] D. Grolimund, M. Borkovec, K. Barmettler, H. Sticher, Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 3118-3123.
- [22] A.D. Karathanasis, Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids, *Soil Science Society of America Journal*, 63 (1999) 830-838.
- [23] A.D. Karathanasis, D.M.C. Johnson, C.J. Matocha, Biosolid colloid-mediated transport of copper, zinc, and lead in waste-amended soils, *Journal of Environmental Quality*, 34 (2005) 1153-1164.
- [24] G. Furrer, B.L. Phillips, K.U. Ulrich, R. Pothig, W.H. Casey, The origin of aluminum flocs in polluted streams, *Science*, 297 (2002) 2245-2247.

- [25] M. Hasselov, F. von der Kammer, Iron Oxides as Geochemical Nanovectors for Metal Transport in Soil-River Systems, *Elements*, 4 (2008) 401-406.
- [26] M.F. Hochella, T. Kasama, A. Putnis, C.V. Putnis, J.N. Moore, Environmentally important, poorly crystalline Fe/Mn hydrous oxides: Ferrihydrite and a possibly new vernadite-like mineral from the Clark Fork River Superfund Complex, *American Mineralogist*, 90 (2005) 718-724.
- [27] T. Baumann, Colloid Transport Processes: Experimental Evidence from the Pore Scale to the Field Scale, (2006).
- [28] A. Fritzsche, T. Rennert, K.U. Totsche, Arsenic strongly associates with ferrihydrite colloids formed in a soil effluent, *Environmental Pollution*, 159 (2011) 1398-1405.
- [29] C. Kjaergaard, L.W. de Jonge, P. Moldrup, P. Schjønning, Water-Dispersible Colloids: Effects of Measurement Method, Clay Content, Initial Soil Matric Potential, and Wetting Rate, *Vadose Zone Journal*, 3 (2004) 403-412.
- [30] M. Laegdsmand, L.W. de Jonge, P. Moldrup, Leaching of colloids and dissolved organic matter from columns packed with natural soil aggregates, *Soil Science*, 170 (2005) 13-27.
- [31] M.B. McGechan, D.R. Lewis, SW—Soil and Water: Transport of Particulate and Colloid-sorbed Contaminants through Soil, Part 1: General Principles, *Biosystems Engineering*, 83 (2002) 255-273.
- [32] J.A. Plant, D.G. Kinniburgh, P.L. Smedley, F.M. Fordyce, B.A. Klinck, Arsenic and selenium, In: Lollar BS (ed) *Treatise on geochemistry*, 9 (2005) 17-66.
- [33] S. Dixit, J.G. Hering, Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 4182-4189.
- [34] P.A. O'Day, D. Vlassopoulos, R. Root, N. Rivera, The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101 (2004) 13703-13708.
- [35] I. Carabante, Arsenic (V) absorption on iron oxide: Implications for soil remediation and water purification, Ph.D. Dissertation. Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering. Lulea University Technology, (2012).

-
- [36] K.G. Stollenwerk, Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption, In: *Arsenic in Groundwaters: Geochemistry and Occurrences*. Welch A, Stollenwerk K (eds). , Kluwer Academic Publishers, Boston (2003) 67-100.
- [37] N.T. Livesey, P.M. Huang, Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical-properties and anions, *Soil Science*, 131 (1981) 88-94.
- [38] G. Matisoff, C.J. Khourey, J.F. Hall, A.W. Varnes, W.H. Strain, The nature and source of arsenic in northeastern ohio groundwater, *Ground Water*, 20 (1982) 446-456.
- [39] J. Buschmann, S. Canonica, U. Lindauer, S.J. Hug, L. Sigg, Photoirradiation of Dissolved Humic Acid Induces Arsenic(III) Oxidation, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 9541-9546.
- [40] A.D. Redman, D.L. Macalady, D. Ahmann, Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite, *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 2889-2896.
- [41] M. Bauer, C. Blodau, Arsenic distribution in the dissolved, colloidal and particulate size fraction of experimental solutions rich in dissolved organic matter and ferric iron, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73 (2009) 529-542.
- [42] M. Grafe, M.J. Eick, P.R. Grossl, Adsorption of Arsenate (V) and Arsenite (III) on Goethite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon, *Soil Science Society of America Journal*, 65 (2001) 1680-1687.
- [43] T. Xiao, F. Yang, S. Li, B. Zheng, Z. Ning, Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective, *Science of the Total Environment*, 421 (2012) 51-58.
- [44] J. Liu, H. Lippold, J. Wang, J. Lippmann-Pipke, Y. Chen, Sorption of thallium(I) onto geological materials: Influence of pH and humic matter, *Chemosphere*, 82 (2011) 866-871.
- [45] J. Lis, A. Pasieczna, B. Karbowska, W. Zembrzuski, Z. Lukaszewski, Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 4569-4572.
- [46] C. Casiot, M. Egal, O. Bruneel, N. Verma, M. Parmentier, F. Elbaz-Poulichet, Predominance of Aqueous Tl(I) Species in the River System Downstream from the Abandoned Carnoulès Mine (Southern France), *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 2056-2064.

- [47] P. Acero, C. Ayora, C. Torrento, J.M. Nieto, The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70 (2006) 4130-4139.
- [48] A.G. Gault, D.R. Cooke, A.T. Townsend, J.M. Charnock, D.A. Polya, Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff western Tasmania, *Science of the Total Environment*, 345 (2005) 219-228.
- [49] K.S. Savage, D.K. Bird, P.A. O'Day, Arsenic speciation in synthetic jarosite, *Chemical Geology*, 215 (2005) 473-498.
- [50] A.P. Bermond, I. Yousfi, Reliability of comparisons based on sequential extraction procedures applied to soil samples: The thermodynamic point of view, *Environmental Technology*, 18 (1997) 219-224.
- [51] J.L. Gomez Ariza, I. Giraldez, D. Sanchez-Rodas, E. Morales, Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases, *Talanta*, 52 (2000) 545-554.
- [52] M.P. Asta, C. Ayora, G. Roman-Ross, J. Cama, P. Acero, A.G. Gault, J.M. Charnock, F. Bardelli, Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates, *Chemical Geology*, 271 (2010) 1-12.
- [53] S. Fendorf, Fundamental aspects and applications of x-ray absorption spectroscopy in clay and soil science, In: DG. Schulze et al. (ed.) *Synchrotron methods in clay science. CMS Workshop Lectures.*, 9 (1999) 19-67.
- [54] B.K. Teo, EXAFS spectroscopy: Basic principles and data analysis, In: Springer-Verlag, New York, (1986).
- [55] D.M. Sherman, S.R. Randall, Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67 (2003) 4223-4230.
- [56] D.G. Strawn, D.L. Sparks, The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 216 (1999) 257-269.
- [57] G.E. Brown, A.L. Foster, J.D. Ostergren, Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96 (1999) 3388-3395.

-
- [58] A. Manceau, B. Lanson, M.L. Schlegel, J.C. Harge, M. Musso, L. Eybert-Berard, J.L. Hazemann, D. Chateigner, G.M. Lamble, Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy, *American Journal of Science*, 300 (2000) 289-343.
- [59] P.A. O'Day, S.A. Carroll, S. Randall, R.E. Martinelli, S.L. Anderson, J. Jelinski, J.P. Knezovich, Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, Alameda Naval Air Station, California, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 3665-3673.
- [60] S. Fendorf, M.J. Eick, P. Grossl, D.L. Sparks, Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1.Surface structure, *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 315-320.
- [61] M. Grafe, D.A. Beattie, E. Smith, W.M. Skinner, B. Singh, Copper and arsenate co-sorption at the mineral-water interfaces of goethite and jarosite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 322 (2008) 399-413.
- [62] M. Helmhart, P.A. O'Day, J. Garcia-Guinea, S. Serrano, F. Garrido, Arsenic, Copper, and Zinc Leaching through Preferential Flow in Mining-Impacted Soils, *Soil Science Society of America Journal*, 76 (2012) 449-462.
- [63] C. Mikutta, P.N. Mandaliev, N. Mahler, T. Kotsev, R. Kretzschmar, Bioaccessibility of Arsenic in Mining-Impacted Circumneutral River Floodplain Soils, *Environmental Science & Technology*, (2014).
- [64] D. Paktunc, J.E. Dutrizac, Characterization of arsenate-for-sulfate substitution in synthetic jarosite using X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy, *Canadian Mineralogist*, 41 (2003) 905-919.
- [65] A.J. Slowey, S.B. Johnson, M. Newville, G.E. Brown, Speciation and colloid transport of arsenic from mine tailings, *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 1884-1898.
- [66] R.J. Bowell, C.N. Alpers, H.E. Jamieson, D.K. Nordstrom, J. Majzlan, Arsenic: Environmental Geochemistry, Mineralogy and Microbiology, In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America Geochemical Society. Series Editor: Jordi J. Rosso, 79 (2014).
- [67] M. Grafe, D.L. Sparks, Kinetics of zinc and arsenate co-sorption at the goethite-water interface, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69 (2005) 4573-4595.

- [68] G. Bidoglio, P.N. Gibson, M. Ogorman, K.J. Roberts, X-Ray absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal mineral oxides, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57 (1993) 2389-2394.
- [69] K.G. Scheckel, E. Lombi, S.A. Rock, M.J. McLaughlin, In vivo synchrotron study of thallium speciation and compartmentation in lberis intermedia, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 5095-5100.
- [70] C.L. Peacock, E.M. Moon, Oxidative scavenging of thallium by birnessite: Explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84 (2012) 297-313.
- [71] A. Voegelin, N. Pfenninger, J. Petrikis, J. Majzlan, M. Plötze, A.C. Senn, S. Mangold, R. Steininger, J. Göttlicher, Thallium Speciation and Extractability in a Thallium- and Arsenic-Rich Soil Developed from Mineralized Carbonate Rock, *Environmental Science & Technology*, (2015).
- [72] F. von der Kammer, S. Legros, E.H. Larsen, K. Loeschner, T. Hofmann, Separation and characterization of nanoparticles in complex food and environmental samples by field-flow fractionation, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 30 (2011) 425-436.
- [73] A. Williams, E. Varela, E. Meehan, K. Tribe, Characterisation of nanoparticulate systems by hydrodynamic chromatography, *International Journal of Pharmaceutics*, 242 (2002) 295-299.
- [74] L.J. Gimbert, K.N. Andrew, P.M. Haygarth, P.J. Worsfold, Environmental applications of flow field-flow fractionation (FIFFF), *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 22 (2003) 615-633.
- [75] M. Baalousha, B. Stolpe, J.R. Lead, Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review, *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 4078-4103.
- [76] R. Beckett, Field-flow fractionation ICP-MS - A powerful new analytical tool for characterizing macromolecules and particles, *Atomic Spectroscopy*, 12 (1991) 228-232.

-
- [77] E. Bolea, M.P. Gorriz, M. Bouby, F. Laborda, J.R. Castillo, H. Geckeis, Multielement characterization of metal-humic substances complexation by size exclusion chromatography, asymmetrical flow field-flow fractionation, ultrafiltration and inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: A comparative approach, *Journal of Chromatography A*, 1129 (2006) 236-246.
- [78] L.J. Gimbert, P.M. Haygarth, P.J. Worsfold, Application of flow field-flow fractionation and laser sizing to characterize soil colloids in drained and undrained lysimeters, *Journal of Environmental Quality*, 37 (2008) 1656-1660.
- [79] B. Lyven, M. Hasselov, D.R. Turner, C. Haraldsson, K. Andersson, Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICPMS, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67 (2003) 3791-3802.
- [80] F. von der Kammer, U. Förstner, Colloidal transport: Redox and pH dependant alteration of colloid characteristics examined by flow field-flow fractionation multidetector analysis, *Contaminated Soil'98*, Bd.1, Thomas Telford Publ. London (1998).
- [81] C. Degueldre, P.Y. Favarger, Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 217 (2003) 137-142.
- [82] F. Laborda, E. Bolea, J. Jimenez-Lamana, Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Nanoanalysis, *Analytical Chemistry*, 86 (2014) 2270-2278.
- [83] C. Degueldre, P.Y. Favarger, S. Wold, Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode, *Analytica Chimica Acta*, 555 (2006) 263-268.
- [84] Y. Dan, W. Zhang, R. Xue, X. Ma, C. Stephan, H. Shi, Characterization of gold nanoparticle uptake by tomato plants using enzymatic extraction followed by single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis, *Environmental science & technology*, 49 (2015) 3007-3014.
- [85] J. Liu, K.E. Murphy, R.I. MacCuspie, M.R. Winchester, Capabilities of Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Size Measurement of Nanoparticles: A Case Study on Gold Nanoparticles, *Analytical Chemistry*, 86 (2014) 3405-3414.

- [86] F. Laborda, J. Jimenez-Lamana, E. Bolea, J.R. Castillo, Selective identification, characterization and determination of dissolved silver(I) and silver nanoparticles based on single particle detection by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 1362-1371.
- [87] T.J. Linsinger, R. Peters, S. Weigel, International interlaboratory study for sizing and quantification of Ag nanoparticles in food simulants by single-particle ICPMS, *Anal Bioanal Chem*, 406 (2014) 3835-3843.
- [88] D.M. Mitrano, J.F. Ranville, A. Bednar, K. Kazor, A.S. Hering, C.P. Higgins, Tracking dissolution of silver nanoparticles at environmentally relevant concentrations in laboratory, natural, and processed waters using single particle ICP-MS (spICP-MS), *Environmental Science: Nano*, 1 (2014) 248-259.
- [89] R.J. Peters, Z.H. Rivera, G. van Bommel, H.J. Marvin, S. Weigel, H. Bouwmeester, Development and validation of single particle ICP-MS for sizing and quantitative determination of nano-silver in chicken meat, *Anal Bioanal Chem*, 406 (2014) 3875-3885.
- [90] K. Proulx, K.J. Wilkinson, Separation, detection and characterisation of engineered nanoparticles in natural waters using hydrodynamic chromatography and multi-method detection (light scattering, analytical ultracentrifugation and single particle ICP-MS), *Environmental Chemistry*, 11 (2014) 392-401.
- [91] J.F. Cahill, H. Fei, S.M. Cohen, K.A. Prather, Characterization of core-shell MOF particles by depth profiling experiments using on-line single particle mass spectrometry, *Analyst*, 140 (2015) 1510-1515.
- [92] C. Degueldre, P.Y. Favarger, C. Bitea, Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 518 (2004) 137-142.
- [93] S.T. Kim, H.K. Kim, S.H. Han, E.C. Jung, S. Lee, Determination of size distribution of colloidal TiO_2 nanoparticles using sedimentation field-flow fractionation combined with single particle mode of inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Microchemical Journal*, 110 (2013) 636-642.
- [94] S. Serrano, P.A. O'Day, D. Vlassopoulos, M. Teresa Garcia-Gonzalez, F. Garrido, A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73 (2009) 543-558.

-
- [95] E. Moreno-Jimenez, R. Manzano, E. Esteban, J. Penalosa, The fate of arsenic in soils adjacent to an old mine site (Bustarviejo, Spain): mobility and transfer to native flora, *Journal of Soils and Sediments*, 10 (2010) 301-312.
- [96] R.L. Flemming, K.A. Salzsauler, B.L. Sherriff, N.V. Sidenko, Identification of scorodite in fine-grained, high-sulfide, arsenopyrite mine-waste using micro X-ray diffraction (μ XRD), *Canadian Mineralogist*, 43 (2005) 1243-1254.
- [97] D. Paktunc, J. Dutrizac, V. Gertsman, Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: Implications for arsenic mobility, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72 (2008) 2649-2672.
- [98] R.G. Robins, Solubility and stability of scorodite, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Discussion, *American Mineralogist*, 72 (1987) 842-844.
- [99] R.G. Robins, Arsenic Hidrometallurgy, *Arsenic Metallurgy Fundamentals and applications*. The minerals, metals & materials society. Warrendale, PA, USA, (1988) 215-247.
- [100] D. Craw, D. Chappell, A. Reay, D. Walls, Mobilisation and attenuation of arsenic around gold mines, east Otago, New Zealand, *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 43 (2000) 373-383.
- [101] H. Cheng, Y. Hu, J. Luo, B. Xu, J. Zhao, Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems, *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 13-26.
- [102] D.B. Johnson, K.B. Hallberg, Acid mine drainage remediation options: a review, *Science of the Total Environment*, 338 (2005) 3-14.
- [103] L. Recio-Vazquez, J. Garcia-Guinea, P. Carral, A. Maria Alvarez, F. Garrido, Arsenic mining waste in the catchment area of the Madrid Detrital Aquifer (Spain), *Water Air and Soil Pollution*, 214 (2011) 307-320.
- [104] G.W. Gee, J.W. Bauder, *Methods of Soil Analyses. Part 1., Physical and mineralogical methods, Particle-size analyses* (1986) 383-411.
- [105] A. Walkley, I.A. Black, An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Science*, 37 (1934) 29-38.
- [106] G.W. Thomas, *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties, Exchangeable cations*, Soil Science Society of America (1982) 159-166.

- [107] R. Barnishel, P.M. Bertsch, *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical, Microbiological Properties, Aluminum*, American Society of Agronomy (1982) 275-300.
- [108] R.A. Root, S. Dixit, K.M. Campbell, A.D. Jew, J.G. Hering, P.A. O'Day, Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71 (2007) 5782-5803.
- [109] W.F. Pickering, Selective chemical-extraction of soil components and bound metal species, *Crc Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 12 (1981) 233-266.
- [110] N.E. Keon, C.H. Swartz, D.J. Brabander, C.F. Harvey, H.F. Hemond, Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments, *Environmental Science & Technology*, 35 (2001) 2778-2784.
- [111] M. Chen, L.Q. Ma, Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils, *Soil Science Society of America Journal*, 65 (2001) 491-499.
- [112] B. Ravel, M. Newville, Athena and Artemis: interactive graphical data analysis using IFEFFIT, *Physica Scripta*, T115 (2005) 1007-1010.
- [113] P.A. O'Day, N. Rivera, R. Root, S.A. Carroll, X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments, *American Mineralogist*, 89 (2004) 572-585.
- [114] M.C. Harvey, M.E. Schreiber, J.D. Rimstidt, M.M. Griffith, Scorodite dissolution kinetics: Implications for arsenic release, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 6709-6714.
- [115] D. Paktunc, K. Bruggeman, Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: Implications for stabilization of arsenic in mine wastes, *Applied Geochemistry*, 25 (2010) 674-683.
- [116] J.T. van Elteren, Z. Slejkovec, I. Arcon, H.J. Glass, An interdisciplinary physical-chemical approach for characterization of arsenic in a calciner residue dump in Cornwall (UK), *Environmental Pollution*, 139 (2006) 477-488.
- [117] BOCM, Orden 2720/2006, 11 de agosto, 204 (2007) 29-30.
- [118] K.R. Henke, *Arsenic in Natural Environments.*, In: K. Henke (ed.), *Arsenic, Environmental Chemistry, health threats and waste management.* p. 69-235. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK (2009).

-
- [119] G.A. Waychunas, C.S. Kim, J.F. Banfield, Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms, *Journal of Nanoparticle Research*, 7 (2005) 409-433.
- [120] C. Roussel, C. Neel, H. Bril, Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings, *Science of the Total Environment*, 263 (2000) 209-219.
- [121] A. Courtin-Nomade, C. Neel, H. Bril, M. Davranche, Trapping and mobilisation of arsenic and lead in former mine tailings - Environmental conditions effects, *Bulletin De La Societe Geologique De France*, 173 (2002) 479-485.
- [122] M.F. Hochella, A.S. Madden, Earth's nano-compartment for toxic metals, *Elements*, 1 (2005) 199-203.
- [123] C. Jiang, J.M. Séquaris, H. Vereecken, E. Klumpp, Diffusion-controlled mobilization of water-dispersible colloids from three German silt loam topsoils: effect of temperature, *European Journal of Soil Science*, 64 (2013) 777-786.
- [124] J.M. Séquaris, E. Klumpp, H. Vereecken, Colloidal properties and potential release of water-dispersible colloids in an agricultural soil depth profile, *Geoderma*, 193-194 (2013) 94-101.
- [125] R. Kretzschmar, H. Sticher, Transport of Humic-Coated Iron Oxide Colloids in a Sandy Soil: Influence of Ca^{2+} and Trace Metals, *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 3497-3504.
- [126] E. Bolea, F. Laborda, J.R. Castillo, Metal associations to microparticles, nanocolloids and macromolecules in compost leachates: Size characterization by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS, *Analytica Chimica Acta*, 661 (2010) 206-214.
- [127] S. Dubascoux, F. von der Kammer, I. Le Hecho, M.P. Gautier, G. Lespes, Optimisation of asymmetrical flow field flow fractionation for environmental nanoparticles separation, *Journal of Chromatography A*, 1206 (2008) 160-165.
- [128] M. Plaschke, T. Schäfer, T. Bundschuh, T. Ngo Manh, R. Knopp, H. Geckeis, J.I. Kim, Size characterization of bentonite colloids by different methods, *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 4338-4347.
- [129] F. von der Kammer, M. Baborowski, S. Tadjiki, W. von Tümpling, Colloidal Particles in Sediment Pore Waters: Particle Size Distributions and Associated

Element Size Distribution in Anoxic and Re-oxidized Samples, Obtained by FFF-ICP-MS Coupling, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 31 (2003) 400-410.

[130] H. Zänker, H. Moll, W. Richter, V. Brendler, C. Hennig, T. Reich, A. Kluge, G. Hüttig, The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine, *Applied Geochemistry*, 17 (2002) 633-648.

[131] K. Tindale, P. Patel, D. Wallschläger, Colloidal arsenic composition from abandoned gold mine tailing leachates in Nova Scotia, Canada, *Applied Geochemistry*, 26 (2011) S260-S262.

[132] K.L. Haus, R.L. Hooper, L.A. Strumness, J.B. Mahoney, Analysis of arsenic speciation in mine contaminated lacustrine sediment using selective sequential extraction, HR-ICPMS and TEM, *Applied Geochemistry*, 23 (2008) 692-704.

[133] M. Hassellöv, K.O. Buesseler, S.M. Pike, M. Dai, Application of cross-flow ultrafiltration for the determination of colloidal abundances in suboxic ferrous-rich ground waters, *Science of the Total Environment*, 372 (2007) 636-644.

[134] A.D. Karathanasis, D.M. Johnson, Subsurface transport of Cd, Cr, and Mo mediated by biosolid colloids, *Science of the Total Environment*, 354 (2006) 157-169.

[135] P. Sharma, J. Ofner, A. Kappler, Formation of binary and ternary colloids and dissolved complexes of organic matter, Fe and As, *Environmental Science and Technology*, 44 (2010) 4479-4485.

[136] N.M. Thang, H. Geckeis, J.I. Kim, H.P. Beck, Application of the flow field flow fractionation (FFFF) to the characterization of aquatic humic colloids: evaluation and optimization of the method, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 181 (2001) 289-301.

[137] S. Assemi, G. Newcombe, C. Hepplewhite, R. Beckett, Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field-flow fractionation, *Water Research*, 38 (2004) 1467-1476.

[138] M.E. Schimpf, K. Caldwell, J.C. Giddings, *Field-Flow Fractionation Handbook*, In: Wiley & Sons (ed), (2000).

[139] M. Baalousha, F. von der Kammer, M. Motelica-Heino, M. Baborowski, C. Hofmeister, P. Le Coustumer, Size-based speciation of natural colloidal particles by flow field flow fractionation, inductively coupled plasma-mass spectroscopy, and transmission electron microscopy/X-ray energy dispersive spectroscopy: *Colloids-*

trace element interaction, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 2156-2162.

[140] M. Bouby, H. Geckeis, T.N. Manh, J.I. Yun, K. Dardenne, T. Schafer, C. Walther, J.I. Kim, Laser-induced breakdown detection combined with asymmetrical flow field-flow fractionation: application to iron oxi/hydroxide colloid characterization, *Journal of Chromatography A*, 1040 (2004) 97-104.

[141] B.P. Jackson, J.F. Ranville, P.M. Bertsch, A.G. Sowder, Characterization of Colloidal and Humic-Bound Ni and U in the "Dissolved" Fraction of Contaminated Sediment Extracts, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 2478-2485.

[142] S. Dubascoux, I. Le Hecho, M. Hasselov, F. von der Kammer, M. Potin Gautier, G. Lespes, Field-flow fractionation and inductively coupled plasma mass spectrometer coupling: History, development and applications, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 613-623.

[143] L.J. Gimbert, P.M. Haygarth, R. Beckett, P.J. Worsfold, The influence of sample preparation on observed particle size distributions for contrasting soil suspensions using flow field-flow fractionation, *Environmental Chemistry*, 3 (2006) 184-191.

[144] K.L. Plathe, F. von der Kammer, M. Hasselov, J. Moore, M. Murayama, T. Hofmann, M.F. Hochella, Using FIFFF and aTEM to determine trace metal-nanoparticle associations in riverbed sediment, *Environmental Chemistry*, 7 (2010) 82-93.

[145] S. Webb, SMAK: Sam's Microprobe Analysis Kit, In Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, (2006) 0-25.

[146] F.M. Michel, L. Ehm, G. Liu, W.Q. Han, S.M. Antao, P.J. Chupas, P.L. Lee, K. Knorr, H. Eulert, J. Kim, C.P. Grey, A.J. Celestian, J. Gillow, M.A. Schoonen, D.R. Strongin, J.B. Parise, Similarities in 2-and 6-line ferrihydrite based on pair distribution function analysis of X-ray total scattering, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 1489-1496.

[147] A.L. Ankudinov, J.J. Rehr, Theory of solid-state contributions to the x-ray elastic scattering amplitude, *Physical Review B*, 62 (2000) 2437-2445.

[148] B. Ravel, ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist, *Journal of Synchrotron Radiation*, 8 (2001) 314-316.

- [149] R.A. Root, D. Vlassopoulos, N.A. Rivera, M.T. Rafferty, C. Andrews, P.A. O'Day, Speciation and natural attenuation of arsenic and iron in a tidally influenced shallow aquifer, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73 (2009) 5528-5553.
- [150] S.A. Cumberland, J.R. Lead, Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 9099-9105.
- [151] H. Hagendorfer, R. Kaegi, M. Parlinska, B. Sinnet, C. Ludwig, A. Ulrich, Characterization of Silver Nanoparticle Products Using Asymmetric Flow Field Flow Fractionation with a Multidetector Approach - a Comparison to Transmission Electron Microscopy and Batch Dynamic Light Scattering, *Analytical Chemistry*, 84 (2012) 2678-2685.
- [152] M.A. Benincasa, G. Cartoni, N. Imperia, Effects of ionic strength and electrolyte composition on the aggregation of fractionated humic substances studied by flow field-flow fractionation, *Journal of Separation Science*, 25 (2002) 405-415.
- [153] S. Ruiz-Begueria, Movilidad y biodisponibilidad de metales asociados a materia orgánica natural: Métodos analíticos de especiación funcional, Ph.D. Dissertation. Department of Analytical Chemistry. University of Zaragoza, (2010).
- [154] M. Hasselov, B. Lyven, C. Haraldsson, W. Sirinawin, Determination of continuous size and trace element distribution of colloidal material in natural water by on-line coupling of flow field-flow fractionation with ICPMS, *Analytical Chemistry*, 71 (1999) 3497-3502.
- [155] F. Laborda, S. Ruiz-Begueria, E. Bolea, J.R. Castillo, Study of the size-based environmental availability of metals associated to natural organic matter by stable isotope exchange and quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry coupled to asymmetrical flow field flow fractionation, *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 4199-4205.
- [156] L. Kvitek, A. Panacek, J. Soukupova, M. Kolar, R. Vecerova, R. Prucek, M. Holecova, R. Zboril, Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs), *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 5825-5834.
- [157] J. Jimenez-Lamana, Nanometrología analítica: Métodos analíticos para la detección, caracterización y cuantificación de nanopartículas sintéticas, Ph.D. Dissertation. Department of Analytical Chemistry. University of Zaragoza, (2013).

-
- [158] M.H. Moon, Effect of carrier solutions on particle retention in flow field-flow fractionation, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 16 (1995) 613-619.
- [159] P. Christian, F. von der Kammer, M. Baalousha, T. Hofmann, Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media, *Ecotoxicology*, 17 (2008) 326-343.
- [160] C. Claveranne-Lamolère, G. Lespes, S. Dubascoux, J. Aupiais, F. Pointurier, M. Potin-Gautier, Colloidal transport of uranium in soil: Size fractionation and characterization by field-flow fractionation–multi-detection, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 9113-9119.
- [161] E. Neubauer, F. von der Kammer, T. Hofmann, Influence of carrier solution ionic strength and injected sample load on retention and recovery of natural nanoparticles using Flow Field-Flow Fractionation, *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 6763-6773.
- [162] B. Stolpe, L. Guo, A.M. Shiller, M. Hassellöv, Size and composition of colloidal organic matter and trace elements in the Mississippi River, Pearl River and the northern Gulf of Mexico, as characterized by flow field-flow fractionation, *Marine Chemistry*, 118 (2010) 119-128.
- [163] B. Stolpe, M. Hassellöv, K. Andersson, D.R. Turner, High resolution ICPMS as an on-line detector for flow field-flow fractionation; multi-element determination of colloidal size distributions in a natural water sample, *Analytica Chimica Acta*, 535 (2005) 109-121.
- [164] H. Geckeis, T. Ngo Manh, M. Bouby, J.I. Kim, Aquatic colloids relevant to radionuclide migration: characterization by size fractionation and ICP-mass spectrometric detection, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 217 (2003) 101-108.
- [165] J.F. Ranville, M.J. Hendry, T.N. Reszat, Q. Xie, B.D. Honeyman, Quantifying uranium complexation by groundwater dissolved organic carbon using asymmetrical flow field-flow fractionation, *Journal of Contaminant Hydrology*, 91 (2007) 233-246.
- [166] I.A. Worms, Z. Al-Gorani Szigeti, S. Dubascoux, G. Lespes, J. Traber, L. Sigg, V.I. Slaveykova, Colloidal organic matter from wastewater treatment plant effluents: Characterization and role in metal distribution, *Water Research*, 44 (2010) 340-350.

- [167] H. Prestel, L. Schott, R. Niessner, U. Panne, Characterization of sewage plant hydrocolloids using asymmetrical flow field-flow fractionation and ICP-mass spectrometry, *Water Research*, 39 (2005) 3541-3552.
- [168] J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino, Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane, *Journal of Membrane Science*, 164 (2000) 89-110.
- [169] H. Susanto, M. Ulbricht, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *Journal of Membrane Science*, 327 (2009) 125-135.
- [170] D.A. Dzombak, M.M. Morel, Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxyde, Eds. Wiley Interscience, New York (1990).
- [171] C. Neal, S. Lofts, C.D. Evans, B. Reynolds, E. Tipping, M. Neal, Increasing Iron Concentrations in UK Upland Waters, *Aquat Geochem*, 14 (2008) 263-288.
- [172] E. Neubauer, W.D. Schenkeveld, K.L. Plathe, C. Rentenberger, F. von der Kammer, S.M. Kraemer, T. Hofmann, The influence of pH on iron speciation in podzol extracts: Iron complexes with natural organic matter, and iron mineral nanoparticles, *Science of the Total Environment*, 461-462 (2013) 108-116.
- [173] T. Areepitak, J. Ren, Model Simulations of Particle Aggregation Effect on Colloid Exchange between Streams and Streambeds, *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 5614-5621.
- [174] J.F. McCarthy, J.M. Zachara, Subsurface transport of contaminants. Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants, *Environmental Science and Technology*, 23 (1989) 496-502.
- [175] M. Stumm, Chemistry of the Solid-Water Interface, In John Wiley & Sons, New York, (1996).
- [176] E. Neubauer, F. von der Kammer, T. Hofmann, Using FLOWFFF and HPSEC to determine trace metal colloid associations in wetland runoff, *Water Research*, 47 (2013) 2757-2769.
- [177] F. Laborda, J. Jimenez-Lamana, E. Bolea, J.R. Castillo, Critical considerations for the determination of nanoparticle number concentrations, size and number size distributions by single particle ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28 (2013) 1220-1232.

-
- [178] J. Tuoriniemi, G. Cornelis, M. Hasselov, Size Discrimination and Detection Capabilities of Single-Particle ICPMS for Environmental Analysis of Silver Nanoparticles, *Analytical Chemistry*, 84 (2012) 3965-3972.
- [179] P.H. Hsu, F. Sikora, Effects of aluminum and phosphate concentrations and acidity on the crystallization of variscite at 90 °C, *Soil Science*, 156 (1993) 71-78.
- [180] A. Voegelin, F.A. Weber, R. Kretzschmar, Distribution and speciation of arsenic around roots in a contaminated riparian floodplain soil: Micro-XRF element mapping and EXAFS spectroscopy, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71 (2007) 5804-5820.
- [181] H.E. Pace, N.J. Rogers, C. Jarolimek, V.A. Coleman, C.P. Higgins, J.F. Ranville, Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 83 (2011) 9361-9369.
- [182] M.C. Bluteau, G.P. Demopoulos, The incongruent dissolution of scorodite - Solubility, kinetics and mechanism, *Hydrometallurgy*, 87 (2007) 163-177.
- [183] C.W. Neil, Y.J. Yang, Y.S. Jun, Arsenic mobilization and attenuation by mineral-water interactions: implications for managed aquifer recharge, *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (2012) 1772-1788.
- [184] Y. Cudennec, A. Lecerf, The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 716-722.
- [185] K. Kitahama, R. Kiriya, Y. Baba, Refinement of crystal-structure of scorodite, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 31 (1975) 322-324.
- [186] C. Mikutta, P.N. Mandaliev, R. Kretzschmar, New Clues to the Local Atomic Structure of Short-Range Ordered Ferric Arsenate from Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, 47 (2013) 3122-3131.
- [187] N. Chen, D.T. Jiang, J. Cutler, T. Kotzer, Y.F. Jia, G.P. Demopoulos, J.W. Rowson, Structural characterization of poorly-crystalline scorodite, iron(III)-arsenate co-precipitates and uranium mill neutralized raffinate solids using X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73 (2009) 3260-3276.
- [188] E.A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, The UWXAFS analysis package - Philosophy and details, *Physica B*, 208 (1995) 117-120.

- [189] Z. Cai, K.A. Vallis, R.M. Reilly, Computational analysis of the number, area and density of γ -H2AX foci in breast cancer cells exposed to ^{111}In -DTPA-hEGF or γ -rays using Image-J software, *International Journal of Radiation Biology*, 85 (2009) 262-271.
- [190] F. Juillot, P. Ildefonse, G. Morin, G. Calas, A.M. de Kersabiec, M. Benedetti, Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control, *Applied Geochemistry*, 14 (1999) 1031-1048.
- [191] C. Grosbois, A. Courtin-Nomade, E. Robin, H. Bril, N. Tamura, J. Schäfer, G. Blanc, Fate of arsenic-bearing phases during the suspended transport in a gold mining district (Isle river Basin, France), *Science of the Total Environment*, 409 (2011) 4986-4999.
- [192] J.F. Ranville, D.J. Chittleborough, R. Beckett, Particle-size and element distributions of soil colloids: Implications for colloid transport, *Soil Science Society of America Journal*, 69 (2005) 1173-1184.
- [193] B. Bian, X.J. Cheng, L. Li, Investigation of urban water quality using simulated rainfall in a medium size city of China, *Environmental Monitoring and Assessment*, 183 (2011) 217-229.
- [194] D. Wicke, T.A. Cochrane, A.D. O'Sullivan, Atmospheric deposition and storm induced runoff of heavy metals from different impermeable urban surfaces, *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (2012) 209-216.
- [195] J. Fernandez-Galvez, E. Barahona, M.D. Mingorance, Measurement of infiltration in small field plots by a portable rainfall simulator: Application to trace-element mobility, *Water Air and Soil Pollution*, 191 (2008) 257-264.
- [196] A. Calvo, J. Gisbert, E. Palau, M. Romero, Eds. M. Sala and F. Gallart, *SEG Monogr.* (1988) 6-15, Spain.
- [197] A. Cerda, S. Ibanez, A. Calvo, Design and operation of a small and portable rainfall simulator for rugged terrain, *Soil Technology*, 11 (1997) 163-170.
- [198] Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), *Guia resumida del clima en España (1981-2010)*, www.aemet.es, (visitada en Septiembre de 2015).
- [199] A. Vázquez, M. Costoya, R.M. Peña, S. García, C. Herrero, A rainwater quality monitoring network: a preliminary study of the composition of rainwater in Galicia (NW Spain), *Chemosphere*, 51 (2003) 375-386.

-
- [200] R. Jimenez, L. Jorda, R. Jorda, P. Prado, La minería metálica en Madrid, *Botanica*, 14 (2004) 50-89.
- [201] T. Martin-Crespo, E. Vindel, J.A. Lopez-Garcia, E. Cardellach, As-(Ag) sulphide veins in the Spanish Central System: further evidence for a hydrothermal event of Permian age, *Ore Geology Reviews*, 25 (2004) 199-219.
- [202] J.F. Marco, Estudio de la corrosión de aceros autopasivables en atmósferas contaminadas por SO₂ mediante espectroscopía Mössbauer y otras técnicas de análisis superficial, Ph.D. Dissertation. Department of Applied Physics. Autonomous University of Madrid, (1989).
- [203] J.P. Gustafsson, Visual MINTEQ - A free equilibrium speciation model software, © 2010 KTH, Department of Sustainable Development, Environmental Science and Engineering, (2010).
- [204] W.D. Schecher, D.C. McAvoy, MINEQL+ - A software environment for chemical-equilibrium modeling, *Computers Environment and Urban Systems*, 16 (1992) 65-76.
- [205] D.L. Parkhurst, C.A. Appelo, User's guide to PHREEQC (Version 2) — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations., U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 99 (1999) 312.
- [206] M. Villalobos, D.G. García-Payne, J.L. López-Zepeda, A.E. Cenicerros-Gómez, M.E. Gutiérrez-Ruiz, Natural Arsenic Attenuation via Metal Arsenate Precipitation in Soils Contaminated with Metallurgical Wastes: I. Wet Chemical and Thermodynamic Evidences, *Aquat Geochem*, 16 (2010) 225-250.
- [207] A.G. Maddock, Mössbauer Spectrometry in Mineral Chemistry, Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry, In: F.J. Berry and D.J. Vaughan, eds. Springer Netherlands (1985) 141-208.
- [208] E. Murad, J.H. Jihnstons, Iron oxides and oxyhydroxides, *Mössbauer Spectroscopy applied to inorganic chemistry*, 2 (1984) 507-582.
- [209] E. Murad, U. Wagner, The Mössbauer spectrum of illite, *Clay Minerals*, 29 (1994) 1-10.
- [210] M. Kawano, K. Tomita, Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water, in: *American Mineralogist*, 2001, pp. 1156.

- [211] E. Murad, P. Rojik, Iron mineralogy of mine-drainage precipitates as environmental indicators: review of current concepts and a case study from the Sokolov Basin, Czech Republic, *Clay Minerals*, 40 (2005) 427-440.
- [212] N. Martinez-Villegas, R. Briones-Gallardo, J.A. Ramos-Leal, M. Avalos-Borja, A.D. Castanon-Sandoval, E. Razo-Flores, M. Villalobos, Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem, *Environmental Pollution*, 176 (2013) 114-122.
- [213] S. Morup, J.A. Dumesic, H. Topsoe, Magnetic microcrystals, Applications of Mössbauer Spectroscopy, II (1980) 1-53.
- [214] L.H. Keith, W.A. Telliard, Priority pollutants in a perspective view, *Environmental Science & Technology*, 13 (1979) 416-423.
- [215] J.O. Nriagu, Thallium in the Environment, In: John Willey & Sons, Inc, New York, USA, 30 (1998).
- [216] A. Vanek, M. Komarek, P. Vokurkova, M. Mihaljevic, O. Sebek, G. Panuskova, V. Chrastny, O. Drabek, Effect of illite and birnessite on thallium retention and bioavailability in contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, 191 (2011) 170-176.
- [217] W. Crookes, On the existence of a new element, probably of the sulphur group, *Chemical News*, 3 (1861) 193-194.
- [218] M.A. Lamy, De l'existence d'un nouveau métal, le thallium, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences Comptes Rendus*, 54 (1862).
- [219] W. Crookes, M.A. Lamy, Thallium, ein neues Metall, *Zeitschrift für Analytische Chemie*, 1 (1862) 477-482.
- [220] A. Kyono, M. Kimata, M. Shimizu, The crystal structure of TlAlSiO_4 : The role of inert pairs in exclusion of Tl from silicate minerals, *American Mineralogist*, 85 (2000) 1287-1293.
- [221] D.C. Palmer, Stuffed derivatives of the silica polymorphs, in: P.J. Heaney, C.T. Prewitt, G.V. Gibbs (Eds.) *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, 1994, pp. 83-122.
- [222] P.J. Massa, M. Ikramuddin, Thallium in gold-silver-bearing quartz veins and associated volcanic-rocks from the como mining district, Nevada, USA, *Chemical Geology*, 54 (1986) 27-34.

-
- [223] M.T. Shah, M. Ikramuddin, J.W. Shervais, Behavior of Tl relative to K, Rb, Sr and Ba in mineralized metavolcanics from the Dir area, northern Pakistan, *Mineralium Deposita*, 29 (1994) 422-426.
- [224] K. Tatsi, A. Turner, Distributions and concentrations of thallium in surface waters of a region impacted by historical metal mining (Cornwall, UK), *Science of the Total Environment*, 473 (2014) 139-146.
- [225] B. Krasnodebska-Ostega, M. Sadowska, K. Piotrowska, M. Wojda, Thallium (III) determination in the Baltic seawater samples by ICP MS after preconcentration on SGX C18 modified with DDTC, *Talanta*, 112 (2013) 73-79.
- [226] V. Otruba, J. Stepankova, L. Sommer, Selective preconcentration of thallium on modified silica-gel for its determination by flame emission and absorption spectrometry, *Talanta*, 41 (1994) 1185-1190.
- [227] V. Zitko, Toxicity and pollution potential of thallium, *The Science of the total environment*, 4 (1975) 185-192.
- [228] T.F. Xiao, J. Guha, D. Boyle, C.S. Liu, B.S. Zheng, G.C. Wilson, A. Rouleau, J. Chen, Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard?, *Environment International*, 30 (2004) 501-507.
- [229] J. Pasava, F. Pertlik, E.F. Stumpf, J. Zemmann, Bernardite, a new thallium arsenic from Allchar, Macedonia, with a determination of the crystal-structure, *Mineralogical Magazine*, 53 (1989) 531-538.
- [230] D. Salatic, S. Deusic, The possibility of concentrating thallium from the Allchar deposit, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 271 (1988) 301-303.
- [231] T. Stafilov, T. Todorovski, B. Grozdanova, L. Spandzeva, Determination of thallium in ore samples from Allchar by atomic-absorption spectrometry, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 271 (1988) 321-323.
- [232] G. Rauret, J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, P. Quevauviller, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *Journal of Environmental Monitoring*, 1 (1999) 57-61.

- [233] C.X. Yang, Y.H. Chen, P. Peng, C. Li, X.Y. Chang, C.S. Xie, Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area, *Science of the Total Environment*, 341 (2005) 159-172.
- [234] A.S. Naqvi, K.N. Ullah, M.I. Rehmatullah, State selective laser photodissociation of Tl_2 at 337.1 nm by optogalvanic spectroscopy, *Optics Communications*, 80 (1991) 331-336.
- [235] A. Bielski, R. Ciurylo, J. Domyslawska, R.S. Trawinski, Collisional broadening and shift of Doppler-free two-photon thallium lines perturbed by rare-gas atoms, *European Physical Journal D*, 5 (1999) 357-362.
- [236] I. Kostova, L. Tormo, E. Crespo-Feo, J. Garcia-Guinea, Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 91 (2012) 67-74.
- [237] M. Villar, F. Alava, I. Lavilla, C. Bendicho, Operational speciation of thallium in environmental solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry according to the BCR sequential extraction scheme, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 (2001) 1424-1428.
- [238] A. Vanek, Z. Groesslova, M. Mihaljevic, V. Ettler, V. Chrastny, M. Komarek, V. Tejnecky, O. Drabek, V. Penizek, I. Galuskova, B. Vaneckova, L. Pavlu, C. Ash, Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering: A model rhizospheric experiment, *Journal of Hazardous Materials*, 283 (2015) 148-156.
- [239] M. Ikramuddin, Y. Asmeron, P.M. Nordstrom, K.P. Kinart, W.M. Martin, S.J. Digby, D.D. Elder, W.F. Nijak, A.A. Afemari, Thallium - A potential guide to mineral-deposits, *Journal of Geochemical Exploration*, 19 (1983) 465-490.
- [240] M.J. Martinez-Sanchez, C. Perez-Sirvent, M.L. Garcia-Lorenzo, M.L. Tudela, J. Molina, J. Bech, Background and baseline values for thallium and antimony in soils from Murcia Region (SE, Spain), *Geophysical Research Abstracts*, 11 (2009).
- [241] F. Martin, I. Garcia, C. Dorronsoro, M. Simon, J. Aguilar, I. Ortiz, E. Fernandez, J. Fernandez, Thallium behavior in soils polluted by pyrite tailings (Aznalcollar, Spain), *Soil & Sediment Contamination*, 13 (2004) 25-36.
- [242] M. Jakubowska, A. Pasiieczna, W. Zembrzuski, Z. Swit, Z. Lukaszewski, Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces, *Chemosphere*, 66 (2007) 611-618.

-
- [243] T. Stafilov, R. Sajn, J. Alijagic, Distribution of Arsenic, Antimony, and Thallium in Soil in Kavadarci and its Surroundings, Republic of Macedonia, *Soil & Sediment Contamination*, 22 (2013) 105-118.
- [244] A.R. Jacobson, M.B. McBride, P. Baveye, T.S. Steenhuis, Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils, *Science of the Total Environment*, 345 (2005) 191-205.
- [245] C.M. Smeaton, G.E. Walshe, B.J. Fryer, C.G. Weisener, Reductive Dissolution of Tl(I)-Jarosite by *Shewanella putrefaciens*: Providing New Insights into Tl Biogeochemistry, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 11086-11094.
- [246] A. Tremel, P. Masson, T. Sterckeman, D. Baize, M. Mench, Thallium in French agrosystems. 1- Thallium contents in arable soils, *Environmental Pollution*, 95 (1997) 293-302.
- [247] A. Vanek, V. Chrastny, M. Komarek, V. Penizek, L. Teper, J. Cabala, O. Drabek, Geochemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area, *Journal of Geochemical Exploration*, 124 (2013) 176-182.
- [248] M. Gonzalez-Davila, J.M. Santana-Casiano, L.M. Laglera, Copper adsorption in diatom cultures, *Marine Chemistry*, 70 (2000) 161-170.
- [249] A. Gelabert, O.S. Pokrovsky, J. Schott, A. Boudou, A. Feurtet-Mazel, J. Mielczarski, E. Mielczarski, N. Mesmer-Dudons, O. Spalla, Study of diatoms/aqueous solution interface. I. Acid-base equilibria and spectroscopic observation of freshwater and marine species, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68 (2004) 4039-4058.
- [250] O.S. Pokrovsky, A. Gelabert, J. Viers, J. Schott, A. Boudou, A. Feurtet-Mazel, Study of diatoms/aqueous solution interface. II. Interaction of trace metals (Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Al) with freshwater and marine diatoms, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66 (2002) A609-A609.
- [251] A. Gelabert, O.S. Pokrovsky, J. Viers, J. Schott, A. Boudou, A. Feurtet-Mazel, Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70 (2006) 839-857.
- [252] W. Klemm, A. Greif, J.A. Broekaert, V. Siemens, F.W. Junge, A. van der Veen, M. Schultze, A. Duffek, A Study on Arsenic and the Heavy Metals in the Mulde River System, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 33 (2005) 475-491.

- [253] Environment Agency, Abandoned mines and the water environment, Science report SC030136/SR41, Bristol, UK (2008).
- [254] European Commission, Environmental quality standards in the field of water policy, Council and Commission Official Journal, Directive 2008/105/EC of the European Parliament (2008).
- [255] European Commission, Management of waste from extractive industries and amending, Council and Commission Official Journal, Directive 2006/21/EC of the European Parliament (2006) 15-34.
- [256] J. Pastor, S. Garcia-Salgado, A.J. Hernandez, M.A. Quijano, M.M. Bonilla, Arsénico y otros metales pesados en plantas de comunidades de pastos del cerro de la plata (Bustarviejo, Madrid), In: Pastos, clave en la gestión de los territorios: Integrando disciplinas. Consejería de Agricultura y Pesca (ed). Junta de Andalucía, (2008) 91-97.
- [257] S.E. Fendorf, D.L. Sparks, G.M. Lamble, M.J. Kelley, Applications of X-Ray absorption fine-structure spectroscopy to soils, Soil Science Society of America Journal, 58 (1994) 1583-1595.
- [258] D.C. Koningsberger, R. Prins, X-ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, In: John Wiley & Sons, New York, (1988).
- [259] D.E. Sayers, B.A. Bunker, Data analysis, In D.C. Koningsberger and R. Prins (ed.) X-ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. John Wiley & Sons, New York, (1988) 211-256.
- [260] E.A. Stern, Structure determination by X-Ray absorption, Contemporary Physics, 19 (1978) 289-310.
- [261] E.A. Stern, S.M. Heald, Basic principles and applications of EXAFS, In E.E. Koch (ed.) Handbook of synchrotron radiation, 10 (1983) 995-1014.
- [262] J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, In: Springer-Verlag, New York, (1992).
- [263] A.H. Compton, A quantum theory of the scattering of x-rays by light elements, Physical Review, 21 (1923) 0483-0502.
- [264] S.D. Kelly, D. Hesterberg, B. Ravel, Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy, in: A.L. Ulery, L. Richard Drees (Eds.) Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods, Soil Science Society of America, 2008, pp. 387-463.

-
- [265] A. Voegelin, R. Kaegi, J. Frommer, D. Vantelon, S.J. Hug, Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe(III)-precipitates formed in aerated Fe(II)- and As(III)-containing water studied by X-ray absorption spectroscopy, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74 (2010) 164-186.
- [266] C.A. Gorski, L.E. Klüpfel, A. Voegelin, M. Sander, T.B. Hofstetter, Redox Properties of Structural Fe in Clay Minerals: 3. Relationships between Smectite Redox and Structural Properties, *Environmental Science & Technology*, 47 (2013) 13477-13485.
- [267] A. Manceau, M. Lanson, N. Geoffroy, Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71 (2007) 95-128.
- [268] J.C. Giddings, F.J. Yang, M.N. Myers, Theoretical and experimental characterization of Flow Field-Flow Fractionation, *Analytical Chemistry*, 48 (1976) 1126-1132.
- [269] Y. Xu, Particle size analyses of porous silica and hybrid silica chromatographic support particles: Comparison of flow/hyperlayer field-flow fractionation with scanning electron microscopy, electrical sensing zone, and static light scattering, *Journal of Chromatography A*, 1191 (2008) 40-56.
- [270] X.P. Yang, J.G. Lu, H.H. Zhang, Y. Chen, B.T. Kan, J. Zhang, J. Huang, B. Lu, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, Preparation and XRD analyses of Na-doped ZnO nanorod arrays based on experiment and theory, *Chemical Physics Letters*, 528 (2012) 16-20.
- [271] A. Dudkiewicz, K. Tiede, K. Loeschner, L.H. Jensen, E. Jensen, R. Wierzbicki, A.B. Boxall, K. Molhave, Characterization of nanomaterials in food by electron microscopy, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 30 (2011) 28-43.
- [272] J.F. Marco, J.R. Gancedo, A. Hernando, P. Crespo, C. Prados, J.M. Gonzalez, N. Grobert, M. Terrones, D.R. Walton, H.W. Kroto, Mossbauer study of iron-containing carbon nanotubes, *Hyperfine Interactions*, 139 (2002) 535-542.
- [273] A.H. Welch, M.S. Lico, Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada, *Applied Geochemistry*, 13 (1998) 521-539.
- [274] K. Wallmann, K. Hennies, I. König, W. Petersen, H.D. Knauth, New procedure for determining reactive Fe(II) and Fe(III) minerals in sediments, *Limnology and Oceanography*, 38 (1993) 1803-1812.

- [275] U. Schwertmann, The differentiation of iron-oxides in soils by extraction with ammonium oxalate solution, *Current Contents/Agriculture Biology & Environmental Sciences*, (1984) 20-20.
- [276] J.N. Ryan, P.M. Gschwend, Extraction of iron oxides from sediments using reductive dissolution by titanium(III), *Clays and Clay Minerals*, 39 (1991) 509-518.
- [277] A. Tessier, P.G. Campbell, M. Blsson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, 51 (1979) 844-851.